

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER

pour obtenir

le Grade d'Ingénieur-Docteur

par

Antoine GARCIA

1ère THESE

L'ECHANGE IONIQUE ET SES INCIDENCES RHEOLOGIQUES
DANS LES BOUES DE FORAGE

2ème THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

SUR L'EVOLUTION DANS LA CLASSIFICATION
ET LA NOMENCLATURE DES MINERAUX ARGILEUX

Soutenues le 7 JUIN 1961, devant la Commission d'examen

Jury	[	MM. J. SALVINIEN	[	Président
		P. CHATELAIN		Examineurs
		P. VIELES		

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER

pour obtenir

le Grade d'Ingénieur-Docteur

par

Antoine GARCIA

1ère THESE

L'ECHANGE IONIQUE ET SES INCIDENCES RHEOLOGIQUES
DANS LES BOUES DE FORAGE

2ème THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

SUR L'EVOLUTION DANS LA CLASSIFICATION
ET LA NOMENCLATURE DES MINERAUX ARGILEUX

Soutenues le 7 JUIN 1961 , devant la Commission d'examen

Jury	[	MM. J. SALVINIEN	[	Président
		P. CHATELAIN		Examineurs
		P. VIELES		



COMMISSIONS HONORAIRES :

M. FAYOLLE — M. GARNIER — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —
M. GUYOT — M. GUYOT

COMMISSIONS HONORAIRES :

M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —
M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —
M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —
M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —
M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —

**L'ECHANGE IONIQUE ET SES INCIDENCES RHEOLOGIQUES
DANS LES BOUES DE FORAGE**

M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —
M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —
M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —
M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —

M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —

M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —
M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT — M. GUYOT —



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555608_0016

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER

Doyen : B. CHARLES, Mathématiques pures
Assesseur : R. JOUTY, Physique.

PROFESSEURS HONORAIRES :

J. PAVILLARD - R. JACQUES - M. CASTERAS - E. CARRIERE - E. TURRIERE -
J. SOULA - G. DENIZOT

PROFESSEURS TITULAIRES :

M. MOUSSERON	Chimie Organique	!	J. SALVINIEN	Chimie-Physique
L. EMBERGER	Botanique	!	G. COUCHET	Mécanique Supérieure
C. BOUDET	Physique	!	J.P. KAHANE	Analyse Supérieure
P. MATHIAS	Zoologie et Biolo-	!	Mlle A.M. VERGNOUX.	Physique
	gie Générale.	!	P. SILBER	Chimie Minérale
P. CHATELAIN	Minéralogie et	!	J. AVIAS	Géologie
	Cristallographie	!	P. VIELES	Chimie
Mlle O. TUZET	Zoologie et Biologie	!	J. RABINOVITCH	Physique
	Générale.	!	E. KAHANE	Chimie Biologique
Mlle G. CAUQUIL ...	Chimie Organique	!	J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
J. GRANIER	Physique	!	J. MOTTE	Botanique
J.L. TROCHAIN	Botanique Coloniale	!	R. NOZERAN	Botanique

PROFESSEUR ASSOCIE :

E. AKUTOWICZ Mathématiques. |

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme J. CHARLES	Mathématiques	!	R. JACQUIER	Chimie
C. CHALIN	Physique	!	Mlle de POUQUES ..	Botanique.

.....

MAITRES DE CONFERENCES :

R. LAFONT	Physique	!	H. ANDRILLAT	Astronomie
I. ASSENMA ^{CH} CHER	Physiologie	!	P. MURAOUR	Géophysique
	Animale	!		Appliquée
J. FALGUEIRETTES	Minéralogie	!	Mme VERNET-CORNUBERT.	Biologie Animale
L. EUZET	Zoologie	!	A. BONNET	Botanique
C. ROUMIEU	Mathématiques	!	P. DEMANGEON	Géologie
J. PERETTI	Physique	!	E. GROUBERT	Physique
M. MATTAUER	Géologie	!	H. CHRISTOL	Chimie
P. CAILLON	Physique	!	Mme LAFON	Mathématiques
J. REMY	Géologie	!	J. ROUZAUD	Chimie.
G. TOURNE	Chimie Minérale	!		

CHARGE D'ENSEIGNEMENT :

M. LEFRANC	Mathématiques	!	A. MARTINEAU	Mathématiques
------------------	---------------	---	--------------------	---------------

SECRETAIRE PRINCIPAL :

E. SIAU -

Le travail exposé a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur SALVINIEN qui l'a constamment suivi et orienté et m'a fait bénéficier de ses hautes connaissances scientifiques.

Monsieur le Professeur SALVINIEN me fait également le très grand honneur de présider le jury de thèse.

Je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie bien vivement Messieurs les Professeurs CHATELAIN et VIELES d'avoir accepté de siéger à ce jury.

o

o o

En m'engageant à la fin de mes études d'Ingénieur, la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine m'a permis d'acquérir une spécialité dans l'industrie de la recherche pétrolière.

Elle a mis ensuite à ma disposition dans ses laboratoires du Centre de Recherches tous les moyens nécessaires pour réaliser cette thèse qu'elle avait elle-même suggérée.

Ainsi, après quelques années d'activité et de contacts directs avec les problèmes techniques, la possibilité m'a été offerte d'approfondir le problème scientifique de base et de voir les relations qui existent entre la recherche fondamentale et appliquée.

.../...

Je suis heureux d'adresser ma profonde gratitude,

à Monsieur FEGLER, Directeur Général Adjoint et à Monsieur RUTMAN, Directeur, pour la bienveillante attention qu'ils ont porté à ce travail,

à Monsieur TERNISLEN, Administrateur du Centre de Recherches pour les précieux conseils qu'il a su me donner, et

à Monsieur MENETRIER, Chef de la Division Production, pour les encouragements qu'il m'a prodigués.

A mes collègues et amis du Centre de Recherches, et en particulier à ceux du Groupe Sédimentologique qui m'ont assisté, aussi bien dans certains détails expérimentaux que dans des problèmes de fond, j'adresse mes chaleureux remerciements.

Enfin, il est évident que ce travail se situe aux frontières de la recherche fondamentale et de la recherche appliquée, non seulement par les méthodes scientifiques avec lesquelles les problèmes pratiques ont été abordés, mais encore par l'esprit qui nous a animés tout au long de nos essais.

Une bibliographie très complète, et que le voyage de Monsieur GARRIGUES aux U.S.A. nous a permis de mettre à jour, a été le point de départ d'une collaboration amicale, qui n'a cessé de se manifester tout au long de cette tâche, par des discussions stimulantes ou des mises au point fondamentales très bénéfiques.

Je me félicite de cette coopération et je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon ami GARRIGUES.

S O M M A I R E

CHAPITRE PREMIER

LE PROBLEME ETUDIE ...

o

o o

CHAPITRE SECOND

LE MATERIAU MONTMORILLONITIQUE

A/ GENERALITES

B/ PROPRIETES

I. - LE CRISTAL DE MONTMORILLONITE ANHYDRE

II. - LE CRISTAL DE MONTMORILLONITE EN SUSPENSION AQUEUSE

C/ CONCLUSIONS

o

o o

CHAPITRE TROISIEME

LA MONTMORILLONITE HYDROGENE

A/ ETAT ACTUEL DE LA QUESTION

I. - UTILISATION DE LA MONTMORILLONITE HYDROGENE

II. - PROPRIETES DE LA MONTMORILLONITE HYDROGENE

III. - PROBLEMES ETUDIES

B/ METHODES ET TECHNIQUES

I. - PURIFICATION ET PREPARATION DE LA MONTMORILLONITE HYDROGENE

II. - DETERMINATIONS DES CAPACITES D'ECHANGE DE CATION

III. - DETERMINATIONS DES CAPACITES DES CAPTATIONS D'ANION

C/ RESULTATS OBTENUS

I. - CAPACITE D'ECHANGE DE CATION

II. - CAPACITE DE CAPTATION D'ANION

D/ COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS

I. - CAPACITE D'ECHANGE DE CATION

II. - CAPACITE DE CAPTATION D'ANION

CHAPITRE QUATRIEME

LES INCIDENCES RHEOLOGIQUES DES REACTIONS D'ECHANGE DANS LES SUSPENSIONS DE MONTMORILLONITE ET LEUR MECANISME

A - ETAT ACTUEL DE LA QUESTION

I - MONTMORILLONITE SODIQUE ET MONTMORILLONITE CALCIQUE

II - PROBLEMES ETUDIES

B - MONTMORILLONITE A SATURATION EN CATION INTERIEURE OU EGALE A LA CAPACITE D'ECHANGE DE CATION

I - INFLUENCE DE LA SOUDE

II - INFLUENCE DU CHLORURE DE SODIUM

III - INFLUENCE DU CARBONATE DE SODIUM

IV - INFLUENCE DE LA CHAUX

V - INFLUENCE DES CONCENTRATIONS RELATIVES EN CATIONS Na^+ et Ca^{++}
L'ANION ASSOCIE ETANT OH^-

VI - INFLUENCE DES CONCENTRATIONS RELATIVES EN CATIONS Na^+ et Ca^{++}
L'ANION ASSOCIE ETANT Cl^-

C - MONTMORILLONITE A SATURATION EN CATION SUPERIEURE A LA CAPACITE D'ECHANGE DE CATION

I - MONTMORILLONITE SODIQUE

II - VARIATIONS DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS DE MONTMORIL-
LONITE SODIQUE EN FONCTION DE LA NATURE DU CATION ET DE L'ANION.

D - ETUDE DES REACTIONS D'EQUILIBRE

o

o

o

.../..

CHAPITRE CINQUIEME

CHAMPS D'APPLICATIONS ET NOUVEAUX DOMAINES D'INVESTIGATIONS

A/ CHAMPS D'APPLICATIONS

B/ NOUVEAUX DOMAINES D'INVESTIGATIONS

o

o o

CHAPITRE SIXIEME

C O N C L U S I O N S

o

o o

CHAPITRE PREMIER

LE PROBLEME ETUDIE

Les suspensions argileuses sont plus communément connues et utilisées dans l'industrie de la prospection du pétrole sous le terme "boues de forage". Il nous paraît utile de rappeler succinctement la nature et les principales fonctions de celles-ci.

Lorsque le forage d'un puits débute on prépare la boue dans des bacs en dispersant l'argile dans l'eau. On obtient ainsi une suspension qui, pompée à l'intérieur des tiges creuses de forage, passe au travers des événements de l'outil et remonte par l'espace annulaire tiges-parois du trou. En surface elle se débarrasse partiellement des déblais de terrains ramenés du fond sur un tamis vibrant et dans des bacs de décantation avant de reprendre son cycle (fig.1).

Parmi les nombreux paramètres (poids, vitesse de rotation, débit, pression, nature des terrains, composition de la garniture, caractéristiques de boue ...) qui conditionnent la réussite d'un forage, la boue est certainement l'un des plus importants, aussi bien par les variétés des fonctions secondaires qu'elle doit remplir que par son rôle essentiel de fluide de forage.

C'est en effet la boue qui accompagne l'outil dans sa progression souterraine et qui de ce fait se trouve en contact avec les nouveaux horizons rencontrés.

Elle doit tout d'abord débarrasser l'outil des déblais qu'il arrache au sol en même temps que le lubrifier et le refroidir.

Par la pression hydrostatique qu'elle exerce sur les parois du puits elle empêche toute venue intempestive d'eau, d'huile ou de gaz; elle prévient également les éboulements toujours possibles aussi bien par sa fonction physique (gradient de pression) qu'en gainant le puits d'une chemise argileuse, le "cake", résultant de la filtration de la phase liquide de la suspension dans les terrains.

Lors de sa remontée en surface elle transporte les déblais de terrain très importants du point de vue géologique, et les divers indices (gaz, eau, huile) dont l'intérêt est évident du point de vue géochimique.

Pour remplir ces fonctions la boue doit répondre à certaines caractéristiques que définissent les foreurs. Mais en plus, elle doit satisfaire les impératifs des producteurs, en affectant au minimum la perméabilité des couches productrices rencontrées et en facilitant l'enregistrement et l'interprétation des diagraphies électriques exécutées dans les sondages.

Ajoutons pour terminer que cette boue doit conserver ces caractéristiques dans toutes les conditions rencontrées et lorsque nous aurons dit que les températures peuvent atteindre 200°C avec des pressions allant jusqu'à 900 Kg/cm² on se rendra compte des difficultés que l'on peut rencontrer lors de la mise au point et de la réalisation d'un programme de boue.

Celle-ci reste donc l'auxiliaire fondamental du foreur mais il devra surveiller son comportement et ses caractéristiques d'une manière constante afin d'avoir en elle un outil extrêmement puissant et non pas une source d'ennuis et d'incidents.

Les raisons de cette surveillance constante résident dans le fait que de multiples facteurs peuvent intervenir pour modifier d'une façon visible mais parfois indétectable apparemment les propriétés physiques et rhéologiques que l'on avait fixé initialement.

La nature chimique et physique des terrains, -argiles, sables, gypse, anhydrite, sel ... - les fluides rencontrés, -eaux salées, calciques, gaz tels le gaz carbonique, l'hydrogène sulfuré .. etc.-sont parmi les facteurs les plus importants susceptibles de modifier considérablement les caractéristiques des boues de forage.

Imaginons la contamination d'une suspension argileuse par du gypse. Il se produit immédiatement une importante floculation qui se traduit par une augmentation de viscosité, des "gels"(*) et de "l'eau libre"(**) de la boue. Celle-ci perdant même son aspect fluide peut avoir de très grandes difficultés pour circuler dans les bassins et goulottes.

Il faut alors ramener les caractéristiques d'écoulement aux valeurs initiales. Ce problème est très général...

.../..

*) Mesure de thixotropie déterminée immédiatement après agitation (gel 0) et après 10 minutes de repos de suspension (gel 10') -

*) Quantité d'eau que l'on recueille quand on soumet la boue au test de filtration. Ces déterminations sont normalisées par l'American Petroleum Institute (1)

Il faut toujours donner et conserver à la boue de forage, les caractéristiques les mieux adaptées au problème technique rencontré quelles que soient les conditions physiques ou chimiques auxquelles elle est soumise. C'est le rôle de "l'opérateur boue" qui dispose pour cela de solutions physiques et chimiques.

L'histoire du Champ de LACQ, illustre bien la variété des problèmes qui peuvent se poser et la façon dont ils ont été résolus. La boue, ici était soumise, dans le réservoir, à un ensemble de conditions particulièrement sévères que nous résumons :

- Profondeur variant de 3.500 à 5.200 m ;
- Température à 4.000 m : 130°C ;
- Pression au fond du trou : 680 Kg/cm² nécessitant un alourdissement de la boue jusqu'à une densité 1,80 - 1,90 voire supérieure à 2 ;
- Terrains marneux, à intercalations d'anhydrite ;
- Gaz à forte teneur en gaz carbonique (9,5%) et hydrogène sulfuré (15,5% environ).

Pour conserver des caractéristiques rhéologiques stables malgré les contaminants et dans d'aussi difficiles conditions, il a été fait appel à la technique U.S.A. et à des méthodes qui ont été recueillies lors de voyages d'études et par échange de documentation et de techniciens.

L'accent doit être mis sur le fait que ces solutions sont pour nous, sinon pour les auteurs qui les ont mises au point aux U.S.A., totalement empiriques.

Les types de boue eux-mêmes ont été directement importés et leur application n'a donné lieu à aucune étude scientifique préalable parce que le temps pressait. LACQ devait être mis en exploitation le plus rapidement possible ...

Les problèmes de première urgence ayant été résolus empiriquement, le temps est venu où l'on désire savoir à quoi correspondent, scientifiquement, les recettes de chantier importées ou mises au point afin de discerner les règles générales permettant la maîtrise des boues et son adaptation aux solutions les plus économiques.

De nombreux facteurs peuvent influencer sur les caractéristiques de la boue. Mais en définitive le facteur primordial et duquel découlent tous les autres est le phénomène d'échange de cations dont toutes les boues sont le siège.

.../..

La preuve en est que les différents types de boue utilisés pratiquement sont classés suivant la nature des cations échangeables qu'ils contiennent. En abordant ce sujet d'étude on espère donc fixer les lois qui régissent le comportement rhéologique des boues.

C'est un sujet extrêmement vaste qui n'est pas épuisé dans ce travail mais que nous avons défini, abordé, et auquel nous apportons une première contribution.

C'est sciemment que nous nous sommes éloignés d'un empirisme pourtant extrêmement riche et qui a fourni ses preuves puisque l'on est capable aujourd'hui, selon ses règles, de forer jusqu'au delà de 5.000m pour nous cantonner au seul domaine purement scientifique et à première vue assez étroit - bien qu'il débouche sur les applications les plus larges - que constituent les réactions d'échange dans les suspensions aqueuses de Montmorillonite.

Encore faudrait-il préciser davantage ce sujet. Nous l'intitulons :

- "L'échange ionique et ses incidences rhéologiques dans les boues de forage".

Pour étudier l'échange ionique nous sommes partis d'un matériau chimiquement bien défini, la Montmorillonite, parce que celui-ci est à la base de la fabrication des boues à l'eau.

Ce matériau se trouve à l'état naturel dans des gisements dont les plus réputés sont ceux d'Afrique du Nord et des U.S.A. et est commercialisé après traitement chimique, sous forme de bentonites diversement désignées par les fabricants. Nous n'avons pas opéré avec ces matériaux commercialisés car on ne connaît pas très exactement la nature des interventions chimiques qu'ils ont subies. Désirant un produit pur et naturel nous avons procédé à la purification de la Montmorillonite de C&P BERTHAU avec un procédé normalisé que nous décrivons ultérieurement.

Cette Montmorillonite purifiée a une structure et jouit d'un certain nombre de propriétés que de nombreux auteurs se sont attachés à spécifier.

Notre premier travail a consisté à réunir tous les documents susceptibles de nous renseigner dans tous les domaines touchant ce matériau. A bien des égards les problèmes que posent la nature et les propriétés de la Montmorillonite ne sont pas résolus et il ne faudra pas s'étonner des divergences et parfois même des contradictions que l'on rencontrera dans la littérature. Néanmoins, bien des techniques, bien des problèmes et bien des idées pourront être jugées et la possibilité de certains choix conclura cette étude bibliographique.

En particulier, il ne fait aucun doute à l'heure actuelle que la capacité d'échange de cations, (C.E.C.) est une réalité chimique, une caractéristique d'un type d'argile et que l'on possède parfaitement les techniques d'échange de ces cations, qui relèvent toutes d'ailleurs du phénomène fondamental des argiles : réaction ionique équilibrée.

La préparation de diverses variétés de Montmorillonite n'a donc posé aucun problème difficile mais a mis en évidence cette nécessité de normalisation des méthodes à laquelle nous nous sommes attachés.

Ainsi la Montmorillonite Hydrogène, à l'étude de laquelle nous réservons un chapitre, a été préparée par électrodialyse tout au long de nos expérimentations bien que des études ultérieures nous aient montré que la technique des résines échangeuses d'ions pouvait être sinon meilleure du moins plus rapide. Cette nécessité de normalisation peut paraître excessive et cependant nous nous y sommes conformés parce que des phénomènes dits secondaires et qui précisément font l'objet de certaines de nos recherches, tels l'aluminisation, l'existence d'une capacité de captation d'anion peuvent altérer la qualité du produit final jusqu'à faire douter de la valeur des expérimentations que l'on a engagées.

Ceci est évidemment surtout sensible pour la Montmorillonite Hydrogène mais c'est précisément le matériau à partir duquel toutes les préparations ultérieures seront faites.

Effectivement les Montmorillonites sodiques, calciques, mixtes que l'on étudiera non seulement pour approfondir des problèmes d'équilibre, de vitesse de réaction mais encore des problèmes de modifications des écoulements, dérivent toutes de la Montmorillonite Hydrogène à laquelle sont ajoutées les quantités de base correspondantes, calculées d'après la capacité d'échange de cation déterminée expérimentalement. Naturellement nous avons également codifié ces méthodes de déterminations des capacités d'échanges de cations.

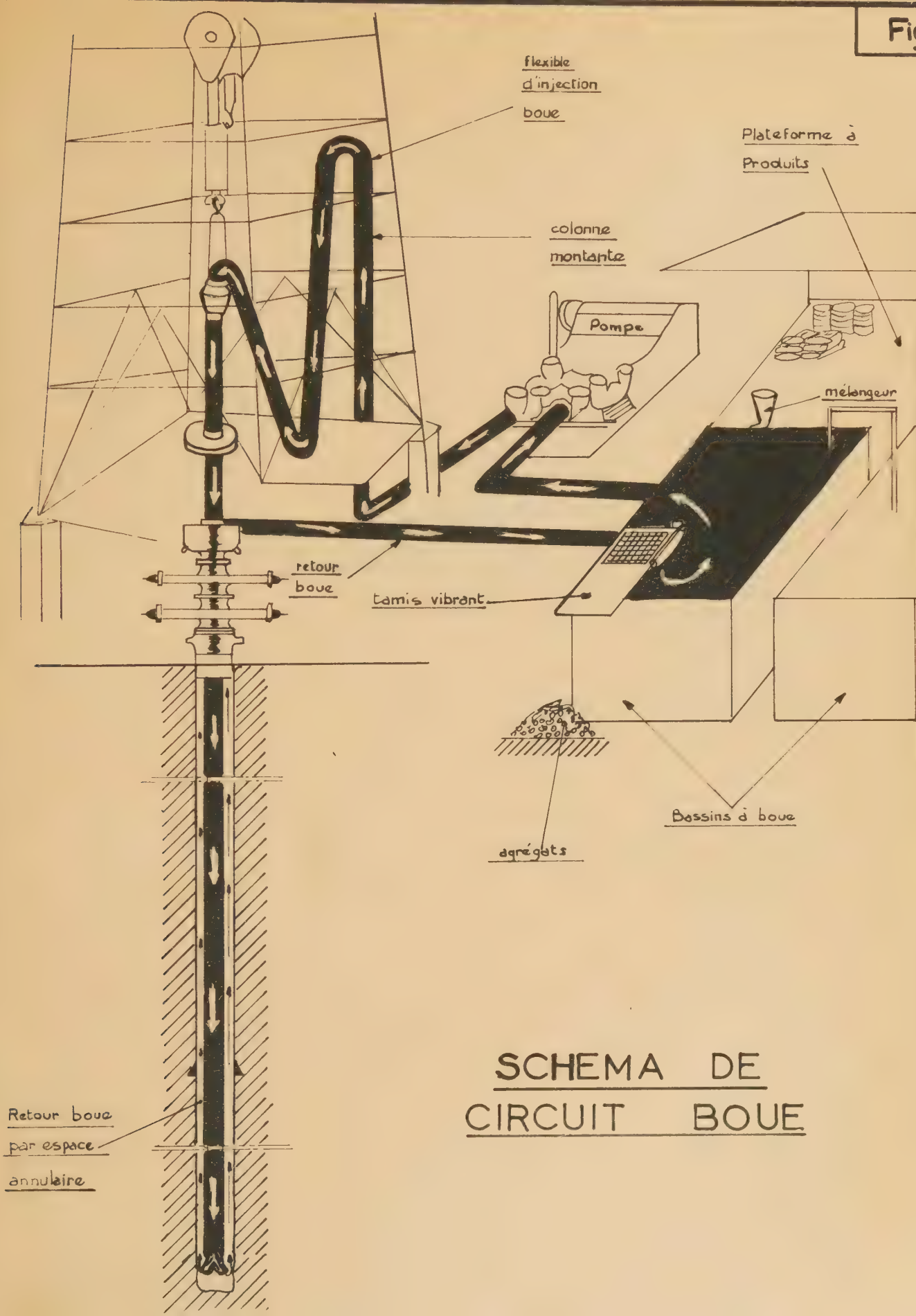
On le voit, toutes nos expérimentations sont axées vers une meilleure détermination des règles de l'équilibre et on pourrait penser, qu'engagés sur une telle voie, nous nous trouvons dans un très beau domaine scientifique mais très éloigné des applications pratiques. En fait, il n'en est rien.

Nous montrons dans la dernière partie de cette étude que des règles empiriques parfaitement codifiées dans la technique des boues peuvent être éclairées d'un jour nouveau moyen de ces considérations, et que ce n'est pas nécessairement la première hypothèse que l'on pourra émettre d'après la technique préparative qui sera vérifiée.

Ainsi il est fort probable que dans la plupart des cas la Montmorillonite des boues dites "à haute teneur en chaux" est moins "calcifiée" que la Montmorillonite des boues dites "à basse teneur en chaux".

Dans cet esprit, le travail présenté peut être considéré comme une nouvelle contribution à la connaissance des phénomènes se manifestant dans les boues de forage (2).

Fig.1



SCHEMA DE
CIRCUIT BOUE

CHAPITRE SECOND

LE MATERIAU MONTMORILLONITIQUE

Les chercheurs qui se sont intéressés aux études sur les argiles viennent des disciplines scientifiques les plus diverses. Outre les cristallographes, les minéralogistes, les céramistes, les géologues, les pédologues, la plupart des physico-chimistes des colloïdes d'une manière générale, se sont intéressés aux minéraux argileux.

Il existe des minéraux argileux amorphes parmi lesquels le groupe des allophanes et des cristallins pouvant être classés en phylliteux et fibreux, leur structure permettant alors de les différencier par groupe. Nous indiquons ci-après les divers groupes et les principales dénominations d'argiles cristallines ainsi que quelques unes de leurs propriétés essentielles.

.../..

Faciès	Structure de la maille unité	Groupe	Constituants du groupe	Caractéristiques essentielles
<u>Phylliteux</u>	<u>2 couches</u>	Kaolinite (fig.2)	(Kaolinite	Capacité d'échange de cation
	1 couche tétraédrique du Si + 1 couche octaédrique de l'Al.		(Nacrite	très faible. (0,03-0,15 meq/g)
			(Dickite	En principe pas de gonflement au contact de l'eau.
			(Endellite	
		Montmorillonite (fig.3)	(Halloysite 2H ₂ O	Capacité d'échange de cation :
				0,05 - 0,1 meq/g
			(Halloysite 4H ₂ O	Capacité d'échange de cation :
				0,40 - 0,50 meq/g
		Montmorillonite (fig.3)	(Montmorillonite	Substitution de l'Al ⁺⁺⁺ médian
			(Saponite	par Mg ⁺⁺ ou Fe ⁺⁺
			(Vermiculite	Capacité d'échange de cation :
				0,6 à 1,5 meq/g
<u>Fibreux</u>	<u>3 couches</u>	Micas	(Nontronite	
	2 couches tétraédriques du Si entourant une couche octaédrique de l'Al		(Saponite	Bon pouvoir gonflant à l'eau
			(Hectorite	
			(Muscovite	Substitutions régulières de 1
		Micas	(Phlogopite	des Si externes par (Al + K) ₄
			(Illite	d'où réseau ordonné.
			Fig.4)	Substitutions irrégulières de
				moins de 1 de Si externe par
		Chlorite (fig.5)		(Al + K) ₄ et remplacement
				d'atomes d'Al médian par Mg ou
				Fe, d'où réseau irrégulier.
				Capacité d'échange de cation :
<u>Fibreux</u>		Chlorite (fig.5)		0,1 à 0,4 meq/g.
				La maille est constituée par
				de la brucite (Mg (OH) ₂) empri-
		Attapulgite (fig.6)		sonnée entre 2 mailles type
				mica. Capacité d'échange de
				cation = 0,1 à 0,4 meq/g.
		Sépiolite (fig.7)		Dérive de la Montmorillonite
				mais en diffère par l'enchai-
				nement qui permet à de nombreux
				hydroxyles OH d'être accessi-
<u>Fibreux</u>		Attapulgite (fig.6)		bles.
				Très grand pouvoir gonflant à
				l'eau - Capacité d'échange de
				cation = 0,2 à 0,3 meq/g
		Sépiolite (fig.7)		
				Comparable à l'attapulgite
				mais dérive de la saponite.
				Capacité d'échange de cation
		Sépiolite (fig.7)		0,2 à 0,3 meq/g

A - GENERALITES

La Montmorillonite a été découverte dans des gisements argileux situés près de MONTMORILLON dans la Vienne (3).

Elle se rencontre dans la nature sous forme de mélanges très hétérogènes et en particulier dans les bentonites auxquelles elle confère des propriétés particulières. Les bentonites contiennent au moins 75% de Montmorillonite (4,5).

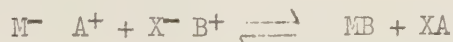
La Montmorillonite provient de la transformation naturelle de cendres volcaniques dont l'altération s'est produite il y a des millions d'années par lessivage acide ou alcalin (6, 7, 8, 9).

Dès 1888, on a exploité près de FORT BENTON (Wyoming U.S.A.) un "savon minéral" qui prit le nom de bentonite (10).

Le cristal de Montmorillonite est formé par l'empilement d'un nombre variable de feuillets élémentaires pouvant s'écarter les uns des autres grâce à l'adsorption d'eau inter-feuillets.

L'intérêt porté à la Montmorillonite s'explique par les propriétés suivantes :

- 1°- Une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau lui permettant de fixer de 10 à 15 fois son volume d'eau. (BOUTARIC et FABRY, 11).
- 2°- Une capacité de fixation de cation supérieure à celle de tous les échangeurs d'ions naturels. On symbolise la réaction d'échange par l'équation :



M = échangeur

A⁺ et B⁺ = 2 cations

X = 1 anion

qui porte également le nom de permutation.

Le tableau suivant indique les capacités approximatives de fixation de cations de quelques échangeurs d'ions minéraux ou synthétiques :

Capacité d'échange de cation exprimée en meq/100 g de produit (12,13,14,15)	
Permutite synthétique	400 à 500
Permutite potassique	250
Micas macrocristallins	0
Micas en particules très fines	6 à 10
Argiles micacées : illites	10 à 35
Vermiculite	120 à 180
Mixtes Mica-Montmorillonite	20 à 50
Montmorillonite	65 à 120
Kaolin	0 à 5
Talc, pyrophyllite	0

Les applications des argiles à Montmorillonite résultent essentiellement de leurs propriétés de gonflement et d'échange.

On peut rappeler quelques uns des domaines dans lesquels les bentonites sont couramment employées :

- 1°- Forage : fabrication des boues ;
- 2°- Fonderie : sables (16, 17) ;
- 3°- Céramique (18) ;
- 4°- Agriculture : support de produits insecticides et fongicides (19, 20, 21, 22, 23) ;
- 5°- Peinture : émulsionnants (24) ;
- 6°- Chromatographie, sucrerie, papeterie : terres absorbantes décolorantes (25, 26) ;
- 7°- Purification des eaux : clarifiants et décalcarisants (27) (purification de l'eau des réacteurs à l'énergie atomique) ;
- 8°- Industrie du pétrole : catalyseur de craking (28, 29, 30, 31) ;
- 9°- Pharmacie : pour certaines préparations (32, 33, 34, 35) ;
- 10°- Oenologie : traitement des vins, vinaigres, bières ;
- 11°- Fabrication des graisses : bentones (35) ;
- 12°- Travaux publics : aménagements de barrage, route, canaux...

Mais nous ne pouvons prétendre tous les citer. Cette simple énumération indique cependant la variété des emplois que l'on a trouvé à ce matériau.

B - PROPRIETES

I - LE CRISTAL DE MONTMORILLONITE ANHYDRE

1°- Structure de la Montmorillonite

Les particules de Montmorillonite résultent de l'empilement de feuillets élémentaires.

La structure du feuillet élémentaire a fait l'objet de nombreuses études; citons parmi les chercheurs : HOFMANN et ses collaborateurs (36, 37, 38) ENDEIL (39), MAC EWAN, PAULING, GRIM, MERING, ROWLAND, FRIPIAT, WEISS, BRINDLEY etc...

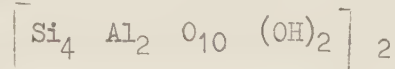
Actuellement on admet que le feuillet est constitué par l'enchainement dans le plan horizontal de "maille" unité.

Celle-ci comporte 7 couches atomiques superposées. La couche médiane d'Al est dans le plan de symétrie du cristal.

Il existe 2 hypothèses principales concernant la structure de la maille de la Montmorillonite.

a) - Hypothèse d'HOFMANN - HENDRICKS - MARSHALL

La formule brute de la "maille" de Montmorillonite est la suivante :



Le cristal est constitué par une couche médiane d'octaèdres entre 2 couches externes de tétraèdres. (fig.8)

Les sommets des octaèdres sont constitués par 4 atomes d'oxygène et 2 ions hydroxyles reliés à l'atome d'Al central par des liaisons de coordinance.

Les tétraèdres ont leur sommet occupé par des atomes d'oxygène et reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence.

Si l'on réalise une maille de Montmorillonite en respectant les diamètres des différents atomes, on s'aperçoit que ceux-ci sont presque tangents et que le cristal est un ensemble assez compact à base d'atomes d'oxygènes et d'ions hydroxyles dans lequel s'insinuent les atomes silicium et aluminium. La projection horizontale de la "maille" unité donne les deux paramètres :

$$a = 5,19 \text{ \AA}$$

$$b = 8,98 \text{ \AA} \text{ (NAGELSCHMIDT 40 - 41)}$$

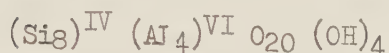
La valeur de c , définit la hauteur de la maille encore appelée distance réticulaire. Pour le cristal anhydre elle est de 9,6 Å.

En fait, la Montmorillonite est formée de feuillets de pyrophyllite (fig.9) de laquelle elle diffère essentiellement par les points suivants :

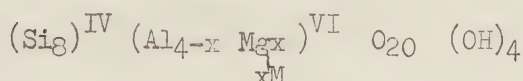
Des ions Al^{+++} de la couche octaédrique médiane, sont remplacés par des ions Mg^{++} ou Fe^{++} . Il apparaît alors une déficience de charges positives au sein du cristal. Elle est compensée par des cations H^+ , Na^+ , Ca^{++} ... qui se placent entre les feuillets sur la face externe plane aux endroits stériquement les moins encombrés et les plus proches des centres déficitaires.

L' Al^{+++} peut parfois être remplacé par le Fe^{+++} sans apparition de déficience ionique.

La formule de la pyrophyllite :



contient le même motif que la Montmorillonite.



avec une substitution partielle de Mg dans le réseau aluminique.

M est un cation compensateur monovalent placé en dehors du feuillet.

x est le nombre de cations compensateurs.

Les exposants IV et VI rappellent les positions à coordinance tétraédrique et octaédrique.

Cette formule est celle de la "maille" plane d'un feuillet de Montmorillonite. Le taux de substitution x varie de 0,5 à 0,85.

Les feuillets de pyrophyllite sont superposés d'une manière régulière et forment un réseau cristallin à trois dimensions, tandis que les feuillets de la Montmorillonite sont superposés sans aucun ordre. Il en résulte que la Montmorillonite ne produit de réflexion de Bragg que sur le plan des feuillets (réflexion ool).

Les cations compensateurs créent des liaisons ioniques entre les feuillets mais trop faibles pour que des molécules d'eau ne puissent s'immiscer entre les feuillets et les écarter. La distance d (ool) appelée c ci-dessus, ou distance réticulaire, est donc variable et fonction du degré d'hydratation inter-feuillet (et non intercristallin comme il est improprement appelé parfois).

Cette eau inter-feuillet, en diminuant la cohésion des particules essentiellement due à des liaisons ioniques, les rend sensibles à l'échange. Les cations compensateurs se trouvent à l'état hydraté, mobiles entre les plans des feuillets et en contact par leurs bords avec la phase liquide. Ils se trouvent ainsi en excellente position pour l'échange.

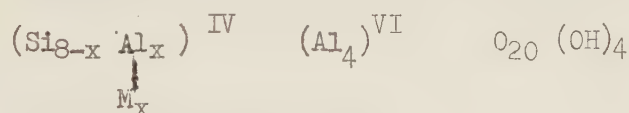
La Montmorillonite se présente donc à l'état naturel, sous forme d'agrégats constitués par un empilement de feuillets entre lesquels subsistent parfois des couches moléculaires d'eau.

La pyrophyllite se présente fréquemment en cristaux macroscopiques, alors que la Montmorillonite se présente toujours en très petites particules (paquets de feuillets parallèles) dont le diamètre ne dépasse pas 300 Å (42).

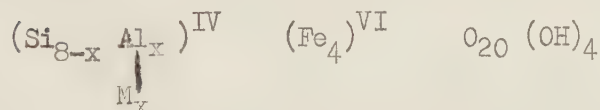
La dénomination Montmorillonite, est réservée aux minéraux présentant les propriétés ci-dessus, et pour lesquels en particulier, il y a prédominance du remplacement de Al^{+++} par Mg^{++} .

Il existe des minéraux possédant ces mêmes propriétés, mais caractérisés par des substitutions différentes.

Exemple : Beidellite : de l' Al^{+++} se substitue au Si^{++++} dans la couche tétraédrique :



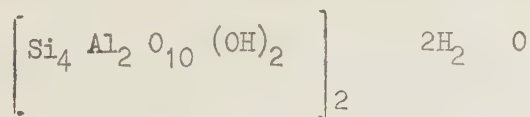
Nontronite : Beidellite dans laquelle le Fe^{+++} s'est substitué totalement à l' Al^{+++} de la couche médiane (43 - 44 - 45 - 46)



Cette conception de la maille Montmorillonitique dite de HOFMANN - HENDRICKS est partagée actuellement par la majorité des chercheurs. Toutefois les résultats de certaines expériences particulières ont permis d'échafauder d'autres hypothèses : celle d'EDELMAN et FAVEJEE (47) a été particulièrement soutenue.

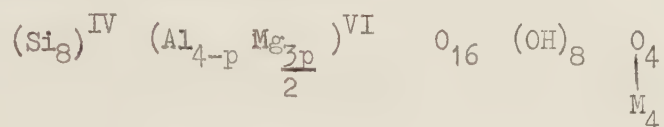
b) - Hypothèse d'EDELMAN-FAVEJEE

La formule brute de la maille est :



EDELMAN (7,48) propose pour cette maille une structure différente de celle d'HOFMANN : un tétraèdre SiO_4 sur deux, serait inversé (enchainement type cristobalite), tétraèdre n°I et II de la figure 10) et les ions hydroxyles viendraient à la surface du feuillet. On obtient alors une couche externe de laquelle émergent des groupements hydroxyles dont l'hydrogène aurait un caractère acide et serait remplaçable par des cations.

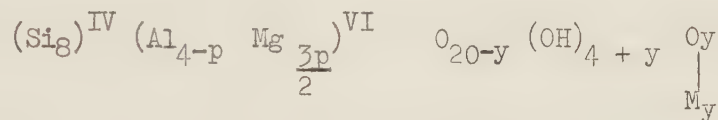
La formule de l'édifice s'écrit :



Ce modèle structural présente l'inconvénient majeur de conférer à la Montmorillonite une valeur calculée de la capacité d'échange de cation environ cinq fois plus élevée que celle qui est observée expérimentalement.

Aussi EDELMAN (49) a modifié son hypothèse : le nombre de tétraèdres SiO_4 inversés correspond dans ce nouveau modèle à la capacité d'échange.

La nouvelle formule s'écrit :



Avec y compris entre 0,5 et 0,85

Ce modèle ne diffère alors structuralement du modèle HOFMANN que par un petit nombre de tétraèdres inversés. Mais la différence fondamentale réside dans l'origine de la capacité d'échange de cation. Selon HOFMANN-HENDRICKS la capacité d'échange de cation provient d'une déficience ionique due au remplacement de Al^{+++} par un cation de valence inférieure. D'après EDELMAN-FAVEJEE la capacité d'échange de cation provient des fonctions acides $\text{Si} - \text{OH}$ bien localisées comme c'est le cas pour les hauts polymères organiques à fonction $-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{COOH}$.

c) - Discussion des deux hypothèses

La discussion sur les deux modèles structuraux de la Montmorillonite se ramène en définitive aux points suivants :

- Interprétation quantitative des données des Rayons X. Ce moyen d'investigation ne semble pas encore pouvoir fournir de preuve décisive en faveur de l'un ou l'autre modèle (BRINDLEY, MERING, MAC EWAN (50)).

- Considération d'encombrement stérique. La distance réticulaire de la Montmorillonite sodique anhydre est de 9,6 Å (chiffre en accord avec le modèle HOFMANN).

Par contre, d'après le modèle EDELMAN la Montmorillonite Si-ONa devrait avoir une équidistance beaucoup plus grande.

Ce point de vue "spacing" paraît donc favorable au modèle HOFMANN.

- Données analytiques :

Les méthodes d'analyse, par élément de la Montmorillonite, permettent de reconstituer la maille et de calculer le taux de substitution x . Ce taux doit être en accord avec celui que l'on déduit de la capacité d'échange de cation expérimentale. Dans de nombreux cas, de tels travaux incitent à penser que le modèle HOFMANN-HENDRICKS est le plus vraisemblable.

En outre, la détermination du taux d'hydroxyle par la méthode du dosage d'eau au réactif K. FICHER a conduit Mlle GLAESER à la même conclusion.

L'argument numéro un des partisans du modèle EDELMAN est la réaction de méthylation de la Montmorillonite par le diazométhane effectuée par BERGER (51).

Selon EDELMAN cette réaction "d'estérification" de la Montmorillonite prouverait l'existence d'hydroxyles acides dans la Montmorillonite.

Mlle GLAESER (52) a prouvé qu'en réalité, le produit de la réaction n'était pas un ester mais un complexe de rétention dans la formation duquel l'eau d'hydratation de la Montmorillonite joue le rôle principal.

Des conclusions analogues ont été émises par d'autres auteurs (BROWN GRENN KELLEY et NORRISH - 53).

Ces travaux paraissent condamner le modèle structural d'EDELMAN-FAVEJEE.

2°- Cations échangeables

D'une manière générale, les Montmorillonites naturelles sont calciques. Un seul gisement de Montmorillonite saturée de sodium est actuellement connu et exploité au WYOMING (U.S.A.)

Nous avons défini le cation échangeable et son origine.

Certains auteurs (HOFMANN (54, 58), ENDELL (46) (39) PLOCH (55)) ont montré que des charges peuvent apparaître aux cassures des feuillets. Elles sont compensées par des ions.

On explique ainsi la fixation de cations de la kaolinite qui ne possède pas de substitutions magnésiennes dans la couche aluminique. On explique de même la fixation d'anions aux cassures des feuillets de Montmorillonite. (111,63).

Les cations échangeables de la Montmorillonite peuvent être remplacés par d'autres cations, par lavage avec des solutions de ceux-ci.

On peut également les remplacer par de l' H^+ et fabriquer ainsi une Montmorillonite Hydrogène.

La quantité totale de cation susceptible d'être échangée représente la capacité d'échange de cation (C.E.C.); elle s'exprime en milliéquivalents (meq.) pour 100 grammes d'argile calcinée à 1.000°C.

Elle varie pour la Montmorillonite de 60 à 120 meq. selon les origines.

3°- Moyens d'investigation

Les principaux moyens d'investigation dont on dispose actuellement pour l'étude des argiles sont rapportés ci-dessous :

a) - Examen aux Rayons X

Il peut fournir par diffraction, deux renseignements principaux concernant :

- la nature de l'échantillon
- la distance réticulaire.

Signalons à ce sujet, que la pyrophyllite, représentant la structure mère de la Montmorillonite mais électriquement neutre et ne comportant pas de cations échangeables, a une distance réticulaire de 9,2 Å, alors que la Montmorillonite sodique a une distance réticulaire de 9,6 Å. On interprète cette différence de 0,4 Å par un certain encombrement dû à l'atome Na qui ne peut pas se loger entièrement dans les creux des feuillets, d'où augmentation du spacing (55).

b) - Analyse thermique

Elle permet d'établir la courbe d'analyse thermo-pondérale de l'argile étudiée (c'est-à-dire la courbe donnant le poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis depuis 20° jusqu'à 1000°C.)

On peut également obtenir la courbe d'analyse thermique différentielle. L'intérêt de celle-ci réside dans le fait suivant :

Lorsqu'on chauffe une argile jusqu'à 1.000°C elle subit un certain nombre de transformations par suite des pertes en eau hygroscopiques, eau d'adsorption et eau de constitution, et par suite de recristallisation aux hautes températures.

L'analyse thermique différentielle permet de suivre facilement ces évolutions. Son principe (dû à Le CHATELIER) consiste à mesurer aux cours du chauffage la différence de température entre l'argile étudiée et une substance étalon (alumine calcinée en général) qui ne doit pas présenter d'anomalies thermiques. On enregistre les écarts de température en fonction de la température.

L'examen des courbes d'analyse thermopondérale ou thermique différentielle permet de caractériser certaines argiles bien définies par comparaison avec des courbes types (56).

c) - Examen au microscope électronique

L'étude au microscope électronique renseigne sur la forme et la dimension des particules.

d) - Analyse chimique

L'analyse chimique d'un aluminosilicate complexe tel que la Montmorillonite, est difficile à réaliser et demande l'application de méthodes spéciales.

Elle a pour but de déterminer la teneur en Si O_2 , Al_2O_3 , Ca O , Mg O , Fe_2O_3 etc... qui constituent la maille unitaire.

Voici l'analyse de deux échantillons différents de Montmorillonite de CAMP BERTEAU, d'après PERPEROT et Collaborateurs (57) et Mlle GLAESER (15).

Auteurs	Si O_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mg O	Ca O	H_2O
PERPEROT	58,6	22,3	3,1	3,9	2,5	9,6
Mlle GLAESER	66,8	20,7	5,2	3,6	3,5	0

L'analyse de Mlle GLAESER a été conduite sur un échantillon anhydre alors que celle de PERPEROT a été faite sur l'argile non désydratée.

e) - Techniques diverses

Outre l'analyse chimique, il existe certains tests de coloration qui permettent de déceler la présence d'argile. En effet, l'adsorption de substances organiques telles la benzidine ou diverses amines aromatiques peuvent provoquer des changements de coloration (correspondant à des réactions du type acide-base, ou oxydo-réduction), témoignant de la présence d'une variété d'argile bien définie.

Ainsi l'addition de benzidine à une argile à base de Montmorillonite provoque après léger chauffage l'apparition d'une coloration bleue plus ou moins intense.

Il existe encore d'autres méthodes utilisées pour l'étude des argiles.

Citons la mesure de capacité d'échange de cation, l'examen des spectres infra-rouge, les méthodes basées sur les propriétés optiques des argiles et la diffusion de la lumière : spectrophotogoniomètre, l'analyse turbidimétrique, l'étude viscosimétrique, l'électrophorèse etc...

II - LE CRISTAL DE MONTMORILLONITE EN SUSPENSION AQUEUSE

La Montmorillonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont fonction des caractéristiques suivantes :

- hydratation
- ionisation
- granulométrie
- adsorption

1° - Hydratation

Nous distinguons dans l'eau d'hydratation :

- a) - L'eau intermicellaire ou eau libre dont les molécules constituent la phase liquide de suspension ;
- b) - L'eau "liée" qui fait partie intégrante de la micelle et se subdivise de la façon suivante :
 - eau orientée de la double couche,
 - eau inter-feuillet.

L'eau inter-feuillet comprend :

- l'eau d'hydratation des cations échangeables.
- La nature du cation échangeable joue ici un rôle important et MERING (58) montre que le calcium ou le magnésium donnent naissance à des hexahydrates de la forme $\text{Ca}(\text{OH}_2)_6$, $\text{Mg}(\text{OH}_2)_6$.

.../...

- L'eau organisée en couches planes entre les feuillets.

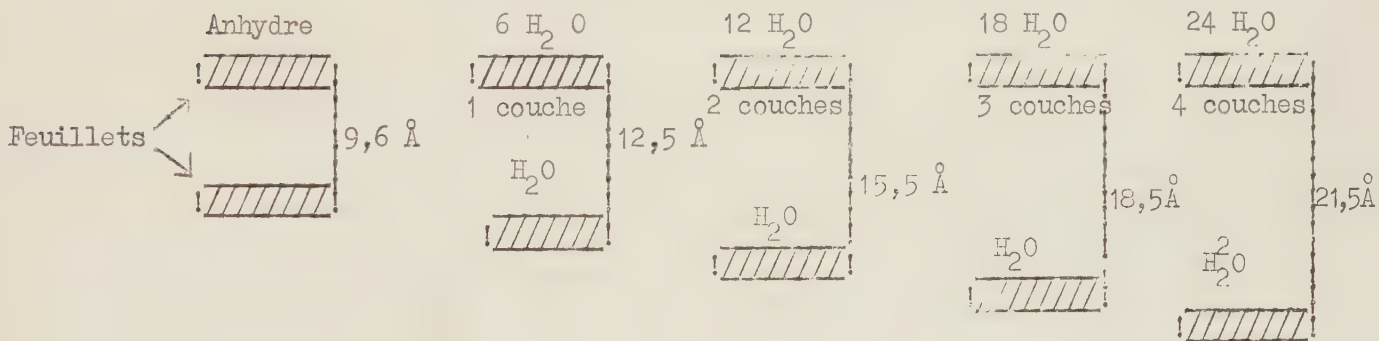
Celle-ci a une structure hexagonale (HENDRICKS et JEFFERSON, 59 DERVICHIAN 60) (Fig.11) les atomes d'oxygène se plaçant au sommet d'hexagones réguliers. Trois molécules d'eau (1, 2 et 3) se trouvent dans le plan horizontal, les trois autres (4, 5 et 6) pivotent et présentent un ion H^+ à la verticale de l'oxygène. Les hydrogènes du plan hexagonal médian où des plans externes assurent la stabilité de la couche moléculaire (par chélation) elle-même ou des diverses couches, ou même relie les molécules d'eau aux atomes d'oxygène hexagonaux des tétraèdres de la Montmorillonite.

On a observé selon le mode opératoire utilisé la formation d'hydrates à 1, 2, 3 ou 4 couches moléculaires d'eau (61).

Le nombre des couches est en effet décelable par la mesure des distances réticulaires du cristal de Montmorillonite. Le cristal anhydre a un "spacing" de 9,6 Å et une couche moléculaire d'eau une épaisseur de 3 Å.

Les spacings trouvés pour les hydrates ci-dessus étaient respectivement 12,5 - 15,5 - 18,5 - 21,5 Å.

Molécules d'eau par maille cristalline, d'après BRADLEY, GRIM, CLARK (62).



Le nombre de molécules d'eau est calculé après analyse.

2°- Ionisation

Certains auteurs comparent le feuillet de Montmorillonite au cristal d'un sel ionisé, dont la dissolution dans l'eau provoque la séparation en un certain nombre de cations et d'anions et leur hydratation (63). L'anion est ici constitué par le radical silicoalumineux et reste solide ; le cation est constitué par le cation échangeable fixé à l'argile.

.../..

a) - Théorie de la double couche de GOUY HELMHOLTZ

Selon E.W. RUSSEL, la micelle est entourée d'une double couche électrique dite de GOUY HELMHOLTZ (64).

Il s'établit un équilibre électrique entre les forces d'attraction et de répulsion de sorte que la micelle présente théoriquement une surface chargée négativement entourée d'une enveloppe de cations chargés positivement (HAUSER 44). En réalité cette double couche est diffuse, le centre de gravité des charges positives étant très rapproché de la surface négative du feuillet.

b) - Autodiffusion

Nous pouvons ici rappeler les intéressants travaux réalisés par G. BARBIER et Mlle E. TYSKIEWICZ (65) sur l'autodiffusion des cations échangeables par les argiles au moyen des échanges isotopiques. Si l'on agite une Kaolinite, un Halloysite ou une Montmorillonite calcique (^{40}Ca) avec une solution de Ca Cl_2 radioactive (^{45}Ca) on constate que la radioactivité en solution diminue bien que la concentration en calcium de la solution ne varie pratiquement pas. La radioactivité en solution atteint très rapidement une valeur limite dépendant des concentrations en calcium fixé à l'argile et en solution.

Il y a des échanges cationiques permanents entre la phase solide et la solution.

c) - Potentiel Zéta - mobilité électrophorétique

La micelle en suspension peut être caractérisée par son potentiel électrique appelé potentiel zéta. Si on réalise une suspension de Montmorillonite dans l'eau (de l'ordre de 0,01%) et que l'on place quelques gouttes de celle-ci dans une cellule d'électrophorèse on observe à l'ultramicroscope que le passage du courant dans la suspension provoque un déplacement des particules négatives vers le pôle positif.

La vitesse de déplacement des particules est appelée mobilité électrophorétique ; elle s'exprime en unité de longueur (en μ) par unité de temps (seconde) pour une différence de potentiel de 1 volt entre deux électrodes situées à 1 cm de distance. ($\mu/\text{sec/volt/cm}$). L'étude de ces vitesses de déplacement peut se faire soit par la méthode macroscopique en suivant le déplacement d'un nuage, soit par la méthode microscopique en suivant le déplacement d'une micelle. Dans les deux cas, il est bon de réaliser un grand nombre de mesures pour obtenir une valeur moyenne, et de réaliser ces mesures sur des particules se trouvant à peu près au centre du champ électrique.

Selon VAN OLPHEN les mobilités électrophorétiques de Montmorillonites sodiques et calciques en suspension dans l'eau (à 0,0003%) sont respectivement de 2,1 et 1,1' /sec/volt/cm.

A partir de la mobilité électrophorétique il est possible de calculer le potentiel zéta de la micelle considérée (66).

BABER a mis en évidence l'influence de la valence des cations en solution sur le potentiel zéta d'une Montmorillonite acide (66).

d) - Valeur de floculation (67)

VAN OLPHEN utilise le champ centrifuge pour caractériser la "valeur de floculation" d'une suspension. La méthode est basée sur l'examen du volume de sédiment qui croît brutalement quand la suspension est floculée. On utilise une centrifugeuse à godets. On ajoute dans ceux-ci des quantités croissantes d'une solution de l'électrolyte étudié. On complète à 5 cm³ avec de l'eau distillée puis on ajoute dans chaque godet, 5 cm³ de suspension de Montmorillonite à 0,5%. Les godets sont agités violemment 30 secondes puis centrifugés. Après 5 min. à 1400 tours/mn (rayon du cercle décrit par les godets = 10,3 cm) la hauteur de sédiment est examinée. La "valeur de floculation" de l'électrolyte étudié est celle pour laquelle on décelle la première augmentation du volume déposé. Elle peut s'exprimer en meq/100 g de Montmorillonite.

Cette méthode suppose que la floculation se fait dans tous les cas suivant le même type : face-face, face-bord, ou bord-bord.

A cette condition, les résultats obtenus sont comparables.

3°- Granulométrie

a) - Capacité d'échange de cation et granulométrie

Nous avons vu que les ions échangeables sont localisés sur les feuillets et leurs cassures. Parmi les ions échangeables provenant des substitutions, il faut faire une distinction entre les cations inter-feuillets, et ceux qui se trouvent à la surface de la particule. Ceci ne serait pas justifié si les agrégats avaient des dimensions considérables. Or, le diamètre de ces particules est de l'ordre de 300 Å, et leur épaisseur ne dépasse pas 100 Å. Ainsi, les ions localisés à la surface des particules (c'est-à-dire sur les faces horizontales et latérales de la particule) représentent une part non négligeable de la capacité d'échange totale. Mlle GLAESER l'estime à 20% et pense que ces cations seraient responsables des propriétés des suspensions : pH, stabilité, etc... (68).

Ils se divisent en deux fractions :

- cations localisés sur les faces ool des particules provenant des substitutions mais se différenciant des cations inter-feuillets, parce qu'il peuplent une surface libre ;
- cations localisés à la périphérie attribués généralement à la saturation des valences brisées du périmètre du feuillet. Ceux-ci jouent selon certains auteurs, un rôle important dans les phénomènes de rigidité des gels et de floculation (42).

Il est permis de penser dans ces conditions que le nombre des cassures augmentant avec la division des particules, la capacité d'échange totale d'une Montmorillonite augmente avec son degré de finesse.

Ceci n'est pas le point de vue de A.L. JOHNSON, HAUSER, REED (69) pour lesquels la capacité d'échange de cation de la Montmorillonite n'est pas affectée pour une variation de la taille des particules de 87 à 14 m μ . Ces résultats sont d'ailleurs contredits par ceux de KELLEY. En outre, A.J. HOHNSON et LAWRENCE (110), ont observé pour la Kaolinite, une relation entre la surface spécifique des particules, la viscosité de la suspension et la capacité d'échange de cation. Celle-ci montre que la division des particules, s'accompagne d'une augmentation de la capacité d'échange de cation et de la viscosité des suspensions.

La maille de Montmorillonite est dans son ensemble, continue si l'on fait abstraction des substitutions $Mg^{++} \rightarrow Al^{+++}$. Dans le cas des pyrophyllites et des kaolinites, c'est rigoureusement exact. La rupture de cette maille, en n'importe quel point, provoquera l'apparition de charges positives et négatives qui se compenseront exactement quelle que soit leur distribution.

Dans ces conditions, la polarité des particules est un phénomène statistique. Il se complique encore du fait que la particule est en suspension dans l'eau et donc susceptible de réagir vis-à-vis de ce solvant en tant qu'acide ou base de LEWIS et de l'existence d'une double couche diffuse autour des micelles. On conçoit ainsi, l'impossibilité de prévisions des résultats, et il semble que les expérimentations conduites jusqu'à ce jour ne soient pas susceptibles de trancher le problème posé par la polarité des extrémités.

Cependant, les seuls faits expérimentaux indiscutables, paraissent être ceux de LAWRENCE (70) relatifs à l'augmentation de la capacité d'échange de cation, et de la viscosité des suspensions, quand augmente la finesse des particules. Le problème qui demeure malgré les résultats de Mlle GLAESER, est de savoir quelle est la nature des ions qui se fixent aux extrémités et leur part de responsabilité dans la capacité d'échange totale.

.../..

La conclusion immédiate de ceci est que si l'on veut réduire au minimum l'influence de la granulométrie sur les résultats de l'étude d'une suspension de Montmorillonite, on devra s'attacher à utiliser un matériau de référence, de finesse définie et constante.

La capacité d'échange de cation où les phénomènes d'adsorption physique directement liés à la surface spécifique des particules peuvent se trouver affectés par des variations de granulométrie ainsi que toutes les propriétés rhéologiques qui en découlent. L'obtention de suspensions de Montmorillonite de granulométrie homogène, peut se faire par sédimentation fractionnée ou en utilisant la force centrifuge.

L'appareil que nous avons utilisé, est la super centrifugeuse SHARPLES à débit continu ; l'appareil est constitué par un bol tournant à des vitesses pouvant atteindre 40.000 t/m (fig.12). La suspension argileuse est dusée à la base du bol et aussitôt entraînée sur les parois. Il y a dépôt des particules, les plus grosses en bas, les plus fines en haut. En fait, on obtient le long des parois du bol, une séparation granulométrique des micelles (à 40.000 t/mn celles-ci sont soumises à une accélération centrifuge d'environ 50.000 g).

b) - Calcul des dimensions des particules

HAUSER a calculé le diamètre de la sphère équivalente à la micelle (c'est-à-dire de la sphère ayant même densité et même vitesse de chute dans un même liquide que la particule étudiée - 55).

$$Y = \left[\frac{18 Q K_1 \eta}{\pi (R_2^2 - R_1^2) D_c^2 \rho} \right] \cdot \left[\frac{R_2^2}{2} \log_e \frac{R_2}{X_0} - \frac{R_1^2}{2} \left(\log_e \frac{R_2}{X_0} \right)^2 + \frac{X_0^2 - R_2^2}{4} \right] \quad (1)$$

Avec D = diamètre de la sphère équivalente de la particule.

Y = distance verticale entre la base du bol et l'endroit où se dépose la particule.

X₀ = distance entre l'axe de rotation et la particule au moment où celle-ci commence à se reposer.

Q = taux d'alimentation de la centrifugeuse en cm³/min.

η = viscosité du liquide dispersif en poises.

R₁ = rayon du cylindre central duquel toute particule est exclue.

R_2 = rayon intérieur du bol, diminué de l'épaisseur des parois.

ω = vitesse angulaire du bol en radians par secondes.

$\Delta \rho$ = différence entre la densité de la phase dispersée et la densité de la phase dispersive, toutes deux mesurées à la même température.

K_1 = constante dépendant des dimensions du bol.

$$K_1 = \frac{R_2^2 - R_1^2}{\frac{3}{4} R_1^4 + \frac{R_2^4}{4} - R_2^2 R_1^2 - R_1 \log_e \frac{R_1}{R_2}}$$

Si l'on pose :

$$M = 10^{-14} \frac{\pi (R_2^2 - R_1^2) \omega^2 \Delta \rho}{18 Q K_1 \eta}$$

et :

$$C = \left[\frac{R_1^2}{2} \log_e \frac{R_2}{X_0} - \frac{R_1^2}{2} \left(\log_e \frac{R_1}{X_0} \right)^2 + \frac{X_0^2 - R_2^2}{4} \right]$$

L'équation (1) devient :

$$Y = \frac{C}{MD^2}$$

$$\text{et } D = \sqrt{\frac{C}{MY}}$$

Deux variables X_0 et Y_0 représentant les coordonnées de la particule permettent d'obtenir D .

L'examen à l'ultra-microscope, des suspensions MARSCHALL et Collaborateurs, (71) HAUSER (44), SHAW (72), révèle la structure lammellaire des particules de Montmorillonite qui sont soumises au mouvement Brownien.

VAN OLPHEN détermine le rapport moyen hauteur-diamètre d'une micelle à partir de l'équation PETERLIN-BURGERS (73) qui implique la connaissance de la viscosité relative et du nombre de particules par unité de volume, déterminé par comptage électrophorétique.

La micelle est assimilée à un ellipsoïde plat dans lequel le rapport des axes serait égal au rapport diamètre-hauteur.

Les déterminations montrent que le rapport des axes est élevé et que les particules sont particulièrement minces (73). HENDRICKS, NELSON et ALEXANDER (74) calculent la surface totale de la Montmorillonite par interprétation des spectres de diffraction RX. D'après le nombre de couches monomoléculaires d'eau inter-feuillet, le poids total d'eau absorbé et la surface occupée par une molécule d'eau, les auteurs trouvent une surface totale de sorption de 700 à 800 mètres carrés par gramme de Montmorillonite.

4°- Adsorption

Les propriétés essentielles de la Montmorillonite proviennent de la capacité d'échange de cation et son aptitude au gonflement en présence de divers liquides, en particulier l'eau. La fixation d'ion peut être due aux déficiences électriques provoquées par les substitutions ou les cassures des feuillets, mais aussi au phénomène d'adsorption moléculaire proprement dit. Or, l'adsorption est un phénomène de surface et pour comprendre toute son importance dans l'étude des suspensions de Montmorillonite, il convient de se rappeler qu'un gramme de Montmorillonite a une surface spécifique de 700 à 800 m².

Nous avons montré que la micelle, peut fixer l'eau sous trois formes déjà définies et qui contribuent dans des rapports probablement différents à son gonflement.

La fixation d'eau inter-feuillet, provoque un gonflement d'environ deux fois son volume au maximum (75). Or, la Montmorillonite peut fixer environ 15 à 20 fois son volume d'eau. On voit donc que la contribution au gonflement de la micelle de chacune des eaux fixées est certainement très différente.

5°- Echange chimique

Lorsqu'on fait agir une solution de Na Cl sur une Montmorillonite calcique, on constate que la solution s'enrichit en calcium.

En réalisant un grand nombre de lavages de Montmorillonite, par des solutions de Na Cl, on arrive à déplacer tout le calcium de la Montmorillonite et à le remplacer par du sodium.

On représente cet échange en écrivant la réaction d'équilibre :



Cette réaction chimique met en cause les deux phases de la suspension.

.../...

Nous devons cependant tenir compte également des phénomènes physiques dont les plus importants ont pour siège la double couche et ses variations d'épaisseur en fonction de la concentration ionique du milieu. Néanmoins, l'échange de base ou permutation est une réalité chimique qui a été étudiée à propos des permutites (76, 77, 78), des zéolithes, (79, 80) en pédologie et en agriculture (81, 82, 83, 84, 85, 86, 87).

Il existe entre la phase solide et la phase liquide un équilibre ionique. On a constaté expérimentalement que les lavages répétés de la Montmorillonite calcique par une solution de chlorure de sodium aboutissent à l'obtention d'une Montmorillonite sodique. La quantité totale de cation éliminée correspond à la capacité d'échange de cation de la Montmorillonite (C.E.C.).

De nombreux auteurs appliquent à l'équilibre ci-dessus la loi de GULDBERG et WAAGE en écrivant :

$$\frac{[Mt Na]^2 [Ca^{++}]}{[(Mt)_2 Ca] [Na^+]^2} = K$$

Cette généralisation de la loi d'action de masse à un équilibre hétérogène nous paraît arbitraire et nous nous proposons dans un prochain chapitre de vérifier si K est une constante, en suivant les rapports des concentrations ioniques de la phase aqueuse en fonction des rapports des concentrations des deux espèces Montmorillonitiques de la phase solide.

6°- Complexes organo-argileux

La Montmorillonite est susceptible de remplacer les cations minéraux échangeables par des cations organiques. Mais d'autres formes de fixation peuvent être discernées puisque certains auteurs ont montré que les molécules neutres pouvaient également être fixées sans intervention d'échange cationiques et d'autres ont parlé d'estérification par des radicaux organiques.

Mlle GLAESER (15) a fait le point de la question :

a) - Fixation de cations organiques (88)

Les travaux de GIESEKING (88) sont très représentatifs à cet égard puisque les cations de la pipéridine, pyridine, aniline, brucine, ont été fixés en position échangeable sur les argiles et que les complexes ainsi formés ont été caractérisés par la valeur de leur distance réticulaire. Il est assez remarquable que l'eau ne joue aucun rôle dans les

.../..

variations de "spacing" dans ce cas et que les cations organiques ne peuvent être déplacés que par d'autres cations organiques, comparables au point de vue encombrement stérique, mais en aucun cas par des cations minéraux.

La quantité de cations organiques fixée a été déterminée par HENDRICKS (89) qui la trouve généralement inférieure à la capacité d'échange de cations et explique ce fait par des considérations de surface spécifique moyenne d'une valence montmorillonitique en rapport avec la surface du cation organique.

Les complexes Montmorillonites-amines aliphatiques ont été étudiés à l'aide des rayons X par JORDAN (90). Ses travaux démontrent que les chaînes hydrocarbonées d'amines ne peuvent exister entre les feuillets qu'en position couchée puisque l'écartement passe de 13,5 Å à 17,5 Å ce qui correspond respectivement à l'épaisseur transversale d'une et deux chaînes aminées.

Le remplacement de l'eau par ces cations organiques aboutit à l'obtention de minéraux argileux parfois doués de propriétés particulières. Ainsi les complexes aminés sont hydrophobes et oleophiles : les bentones industrielles sont des produits de ce type (35, 91).

D'une manière générale, la substitution d'un cation organique dans une Montmorillonite aboutit à l'obtention d'un produit qui n'absorbe pas l'eau et dont la réaction de formation est irréversible.

b) - Fixation de molécules neutres

On ne peut pas parler dans ce cas de complexe Montmorillonite - produits organiques puisque le processus de formation est essentiellement physique. Les molécules organiques (type alcools ou cétones) sont fixées suivant un phénomène de solvatation analogue à la fixation d'eau. Ils se préparent d'ailleurs par déplacement de l'eau interfoliaire et les molécules organiques peuvent être déplacées elles-mêmes par l'eau dès qu'elles ne se trouvent plus en large excès dans la phase liquide. L'examen aux Rayons X de ces complexes en présence d'un large excès de liquide organique a permis à BRADLEY et MACEWAN d'énoncer les propriétés suivantes : (92 - 93).

- Homogénéité des diagrammes R X (série rationnelle de réflexion 001) ce qui diffère des Montmorillonites hydratées dont le nombre de couches d'eau interfoliaire est variable dans un état d'hydratation donné.

- Position couchée des molécules entre les plans des feuillets.

- L'affinité des corps organiques pour l'argile est caractérisée par le nombre maxima de couches moléculaires inter-foliaires. MAC EWAN a montré que le rapport du moment dipolaire au volume de la molécule est fonction de cette affinité.

- Les deux auteurs sont en accord pour attribuer aux groupements fonctionnels des molécules organiques, et aux oxygènes de la surface des feuillets certaines possibilités de liaisons chimiques, type C - H - O très faibles.

Les cations échangeables n'ont pas été considérés dans cette étude. Les hydrocarbures saturés ne paraissent pas non plus donner de composés stables.

c) - Fixation de radicaux par estérification

Des complexes d'estérification ont été préparés par de nombreux auteurs parmi lesquels nous citerons GIESEKING (94), DEUEL, et BERGER (51).

Récemment, FRIPIAT après VIVALDI et HENDRICKS (87) a repris ces travaux en utilisant pour la méthylation du diazométhane gazeux ou le réactif de GRIGNARD (96).

Il a d'ailleurs confirmé cette dernière méthode en remplaçant l'hydrogène du groupe OH méthyable par du deutérium.

D'une façon générale, les produits formés devaient à l'origine confirmer la présence de groupements OH acides à la surface des Montmorillonites et donc, venir à l'appui du modèle structural d'EDELMAN FAVEJEE.

En fait, la formation de ces produits est très controversée et FRIPIAT précise bien encore que les méthodes qu'il a utilisées ne font pas la distinction entre les OH liés et l'eau adsorbée.

Mlle GLAESER (52) de même que GREEN-KELLEY, BROWN, NORRISH (53), sont encore plus catégoriques dans cette opinion et pensent que le produit de ces réactions n'est pas un ester mais un complexe de rétention.

7°- Capacité de captation d'anion

A côté de cette propriété essentielle d'échangeuse de cation, certains auteurs ont mentionné pour la Montmorillonite, des propriétés de captation d'anion, en particulier de l'anion phosphorique (agriculture).

KELLEY (97) SCARSETH (98) SIELEING (99) KELLY et MIDGLEY (100) pensent que les anions siliciques, phosphoriques, arséniques peuvent se substituer aux ions hydroxyles.

ALLISON (101), BARBIER et ses collaborateurs (102) ont également observé cette propriété. WEY (103) a étudié l'adsorption de l'anion phosphate sur les Montmorillonites sodiques et calciques en fonction du pH.

BLOCH a mis en évidence la fixation du chlore sur une Montmorillonite-Ag et explique ce phénomène par l'établissement d'une liaison hydrogène entre le Cl^- et les H^+ de deux groupements hydroxyles voisins.

VAN OLPHEN (104) précise la formation d'un complexe entre les polyméta-phosphates et l'aluminium se trouvant aux cassures des feuillets.

C - CONCLUSIONS

Le matériau Montmorillonitique se présente comme un composé cristallin doué de propriétés chimico-physiques particulières. Parmi celles-ci, il en est deux qui sont extrêmement importantes, en vue de l'étude de "l'échange ionique, dans les suspensions aqueuses de Montmorillonite et ses incidences rhéologiques". Ce sont :

1°- Capacité d'échange de cations

La Montmorillonite peut remplacer ses cations échangeables par des cations de nature différente.

2°- Capacité de fixation d'eau

En atmosphère humide, ou mieux en suspension aqueuse, la micelle de Montmorillonite fixe une quantité importante d'eau provoquant son gonflement.

Les propriétés des suspensions aqueuses de Montmorillonite sont régies par les phénomènes d'échange et d'hydratation mais également par les phénomènes d'électrochimie et d'adsorption physique. ,

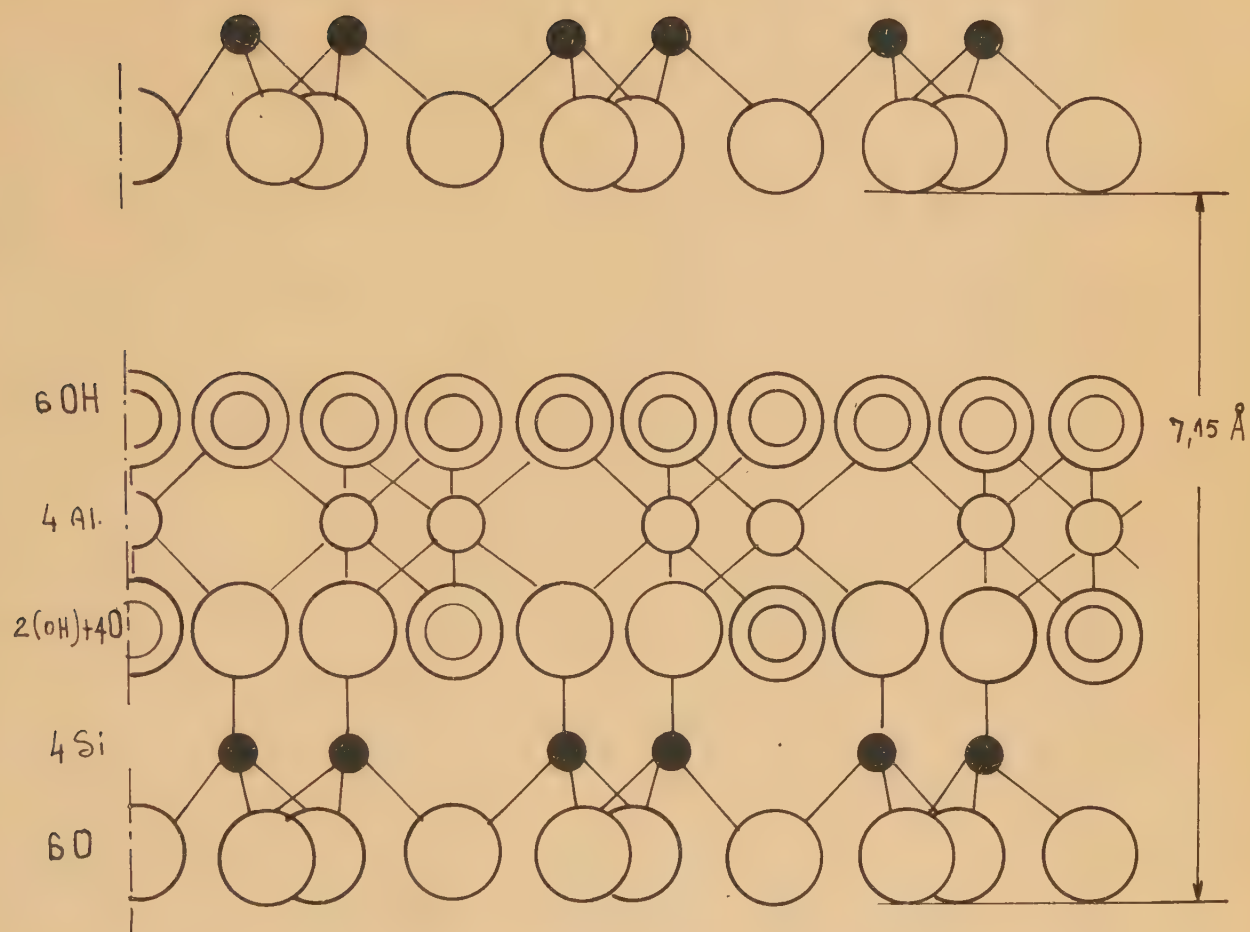


Schéma structural de la kaolinite

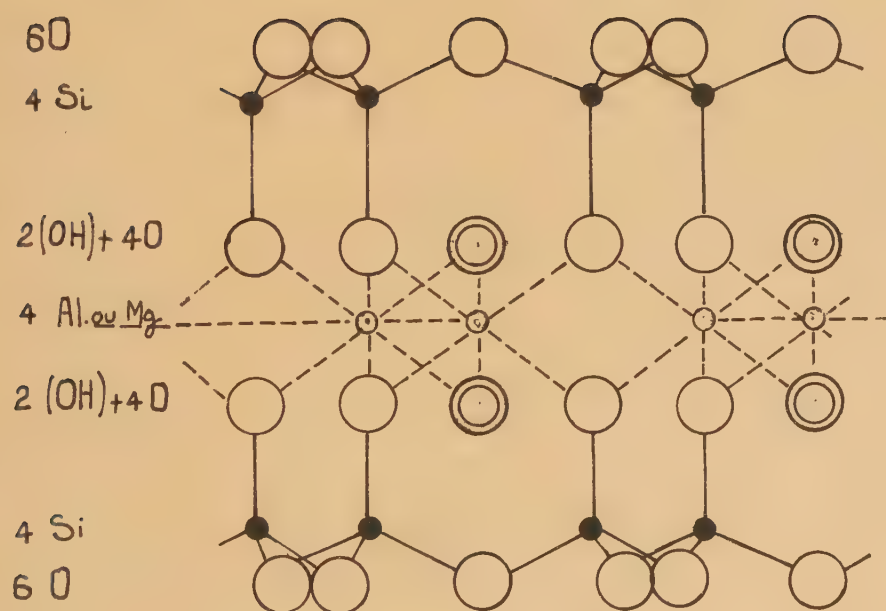


Schéma structural de la montmorillonite d'après GRIM.

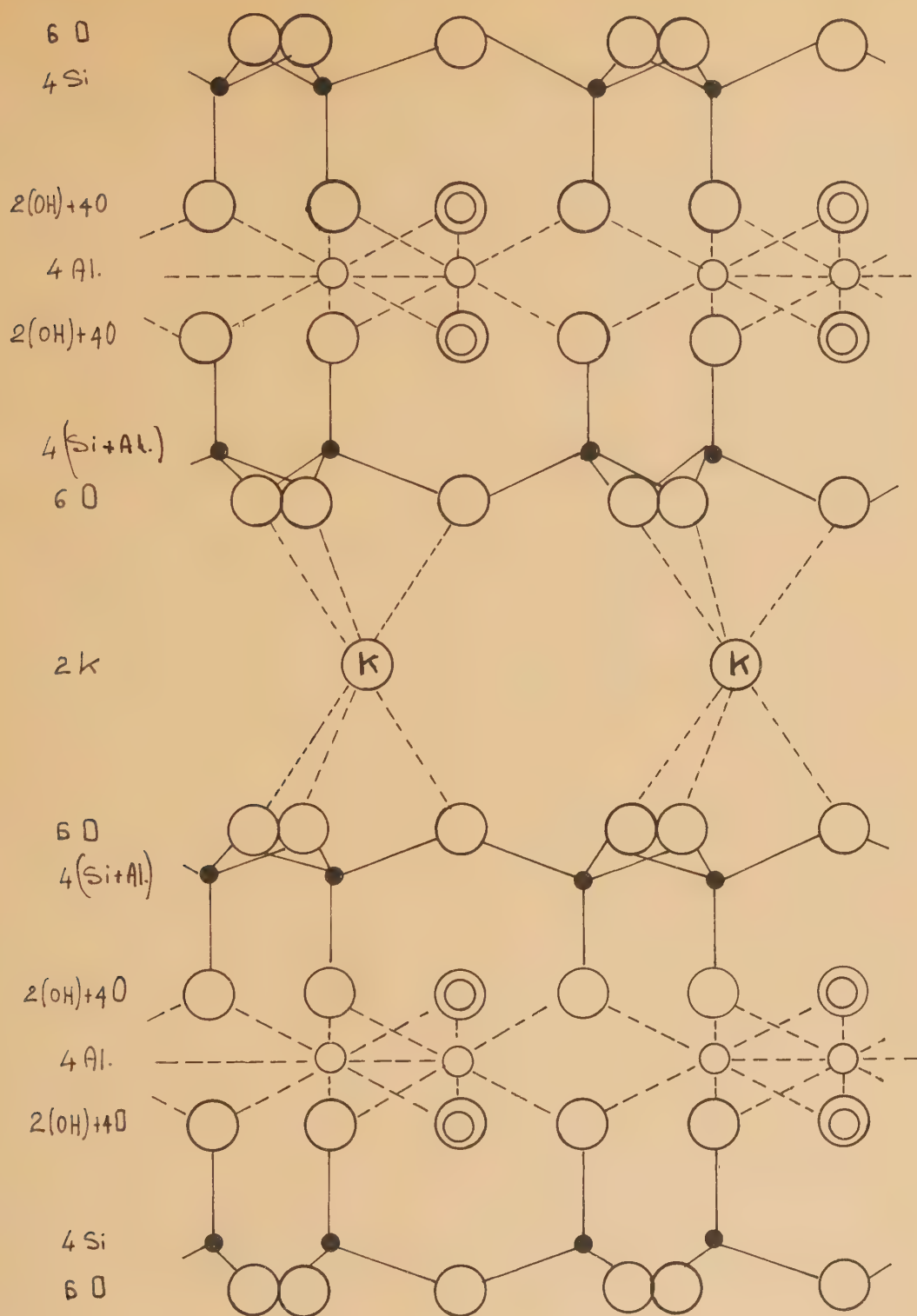


Schéma structural de l'illite

6 O

4 Si

4 O + 2(OH)

4 Al

4 O + 2(OH)

4(Si + Al)

6 O

6 OH

6(Mg + Al)

6 OH

6 O

4(Si + Al)

4 O + 2(OH)

4 Al.

4 O + 2(OH)

4 Si

6 O

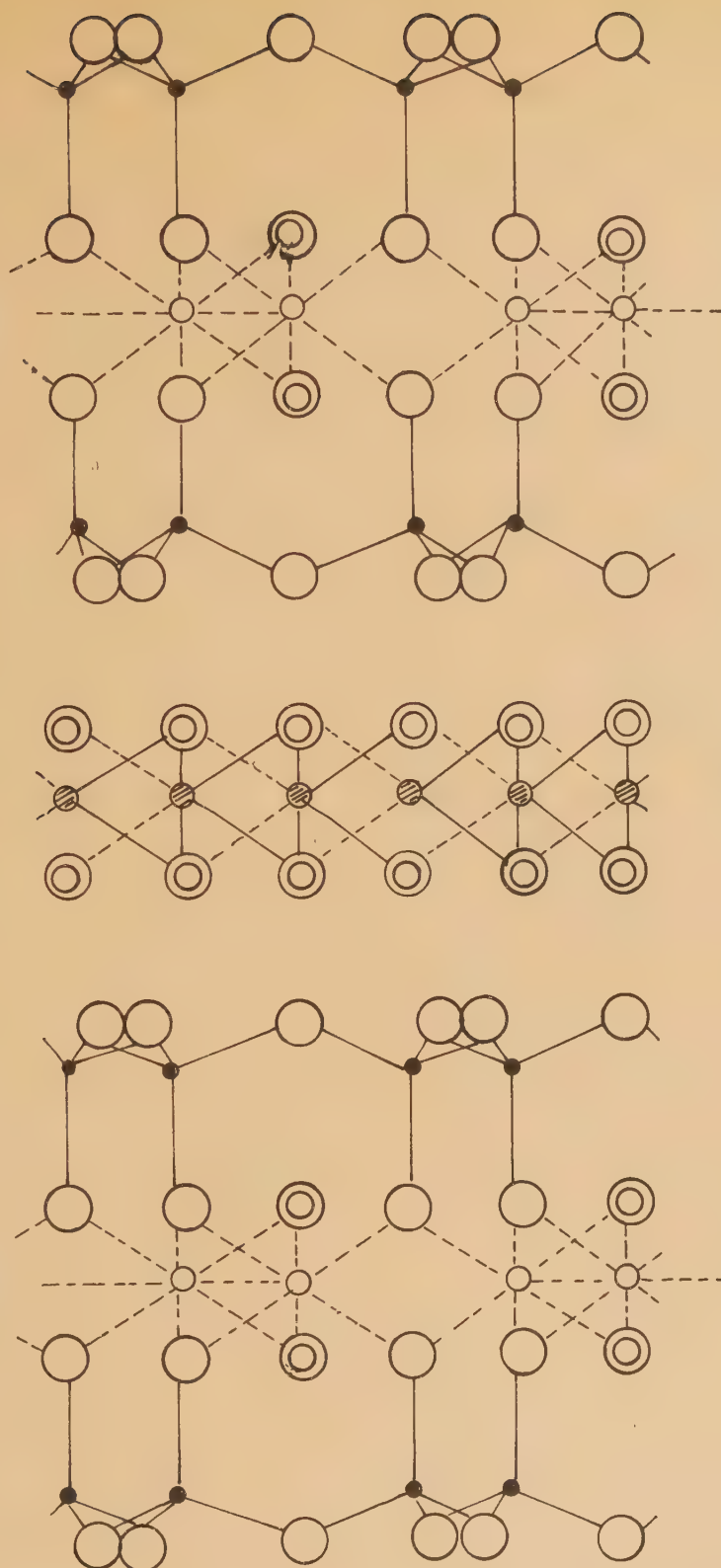


Schéma structural de la chlorite

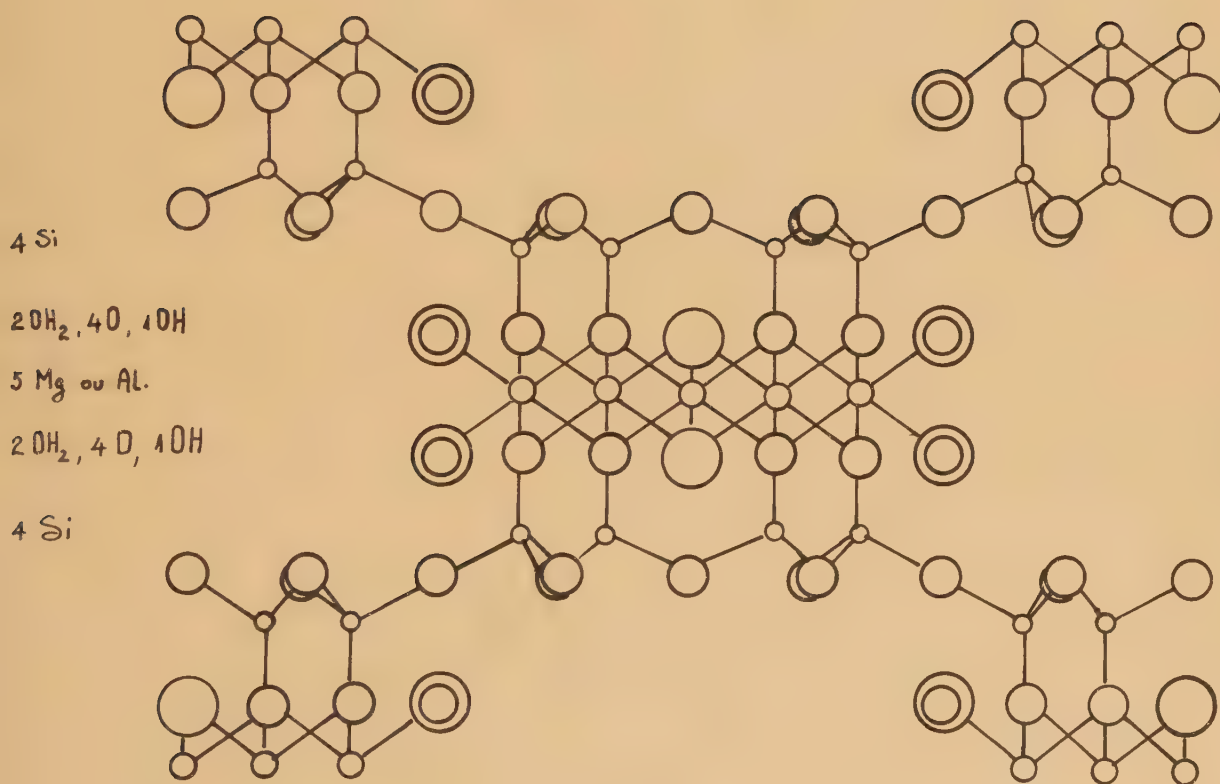


Schéma structural de l' attapulgite

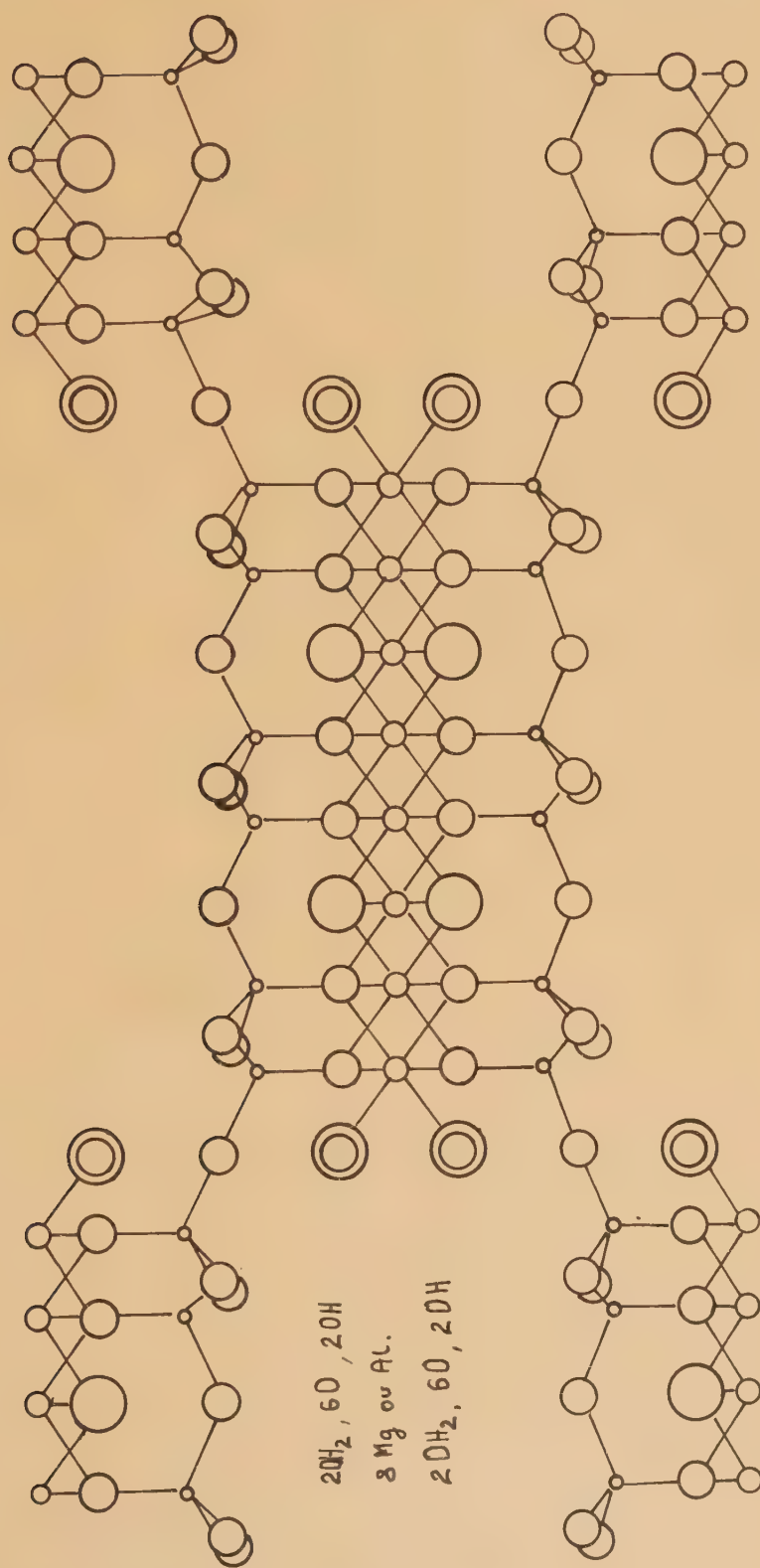
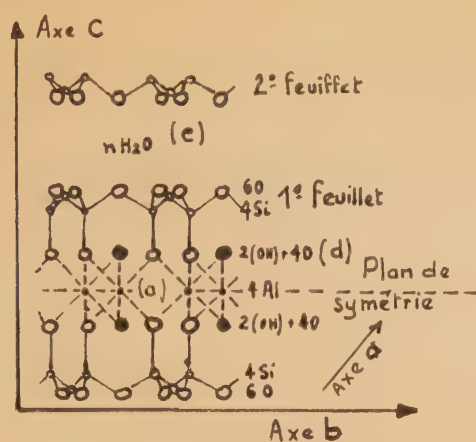
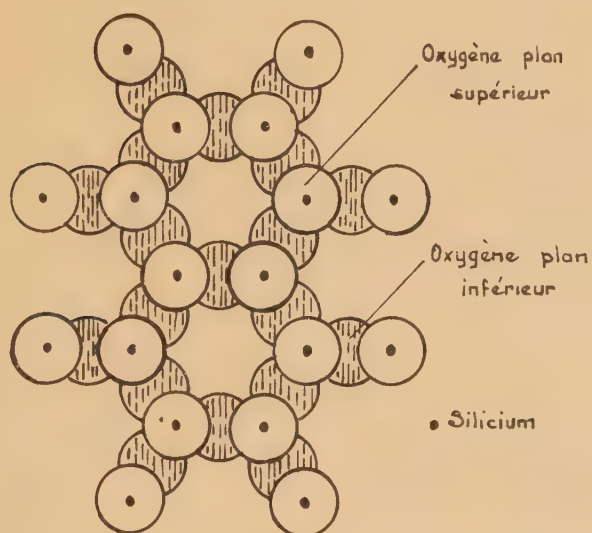


Schéma structural de la sépiolite

Schéma structural de la
montmorillonite
d'après GRIM:
modèle HOFMANN-HENDRICKS



Projection de la couche
externe de la Mt.

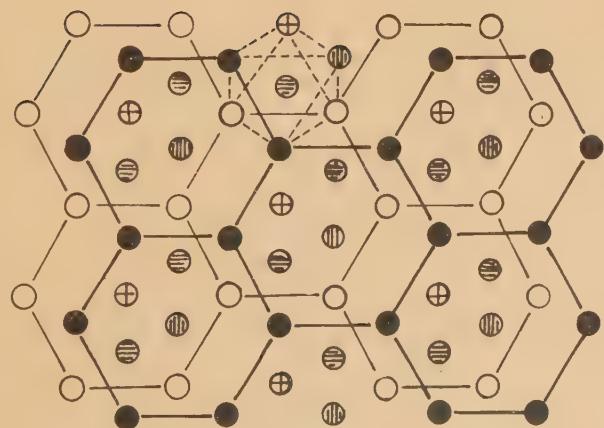


Projection horizontale

des plans $O_4(OH)_2$

Al_2

$O_4(OH)_2$



● Oxygène plan supérieur ○ Oxygène plan inférieur
⊙ Hydroxyle plan supérieur ⊕ Hydroxyle plan inférieur
⊙ Aluminium

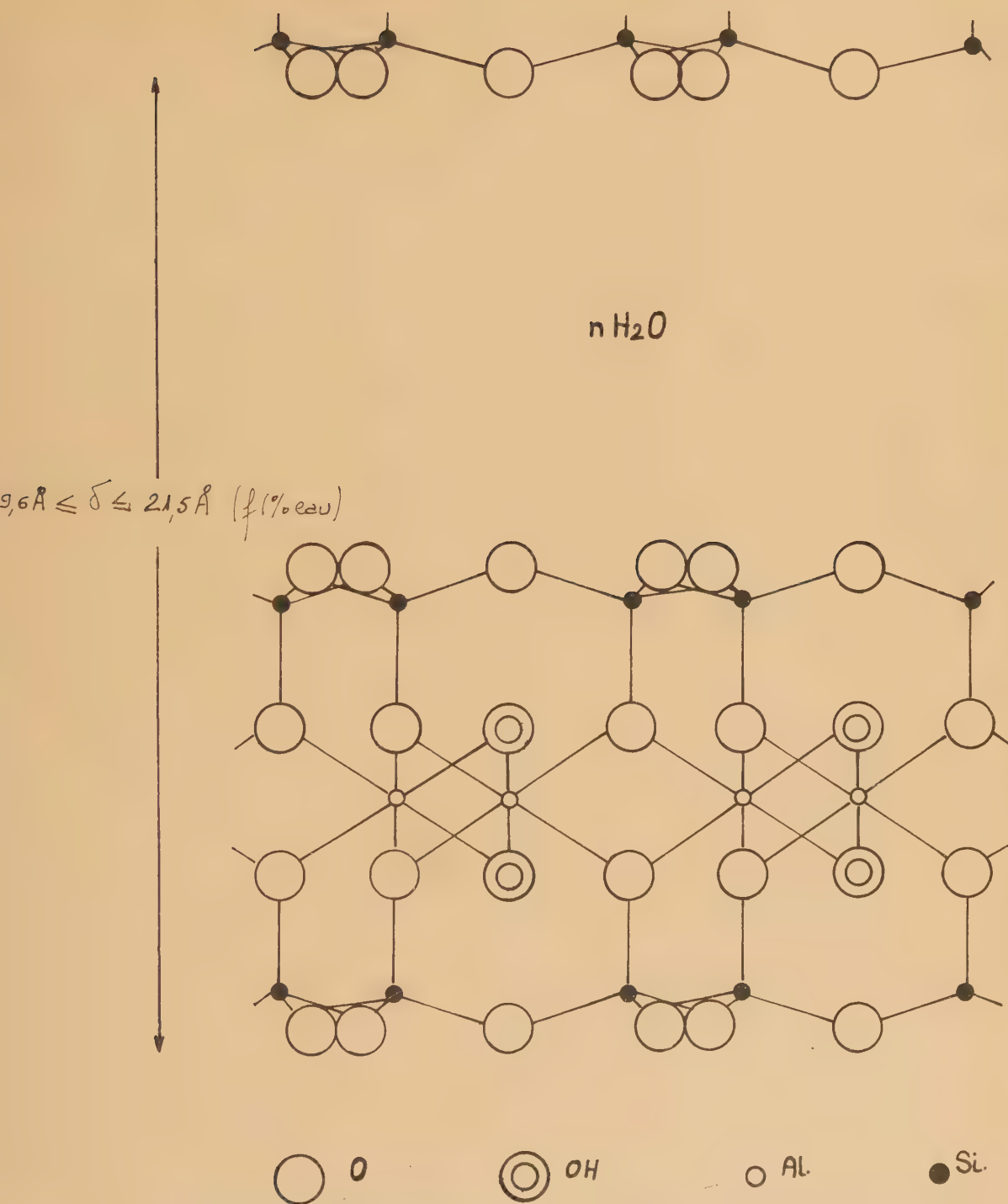


Schéma de la montmorillonite

(HOFMANN-HENDRICKS)

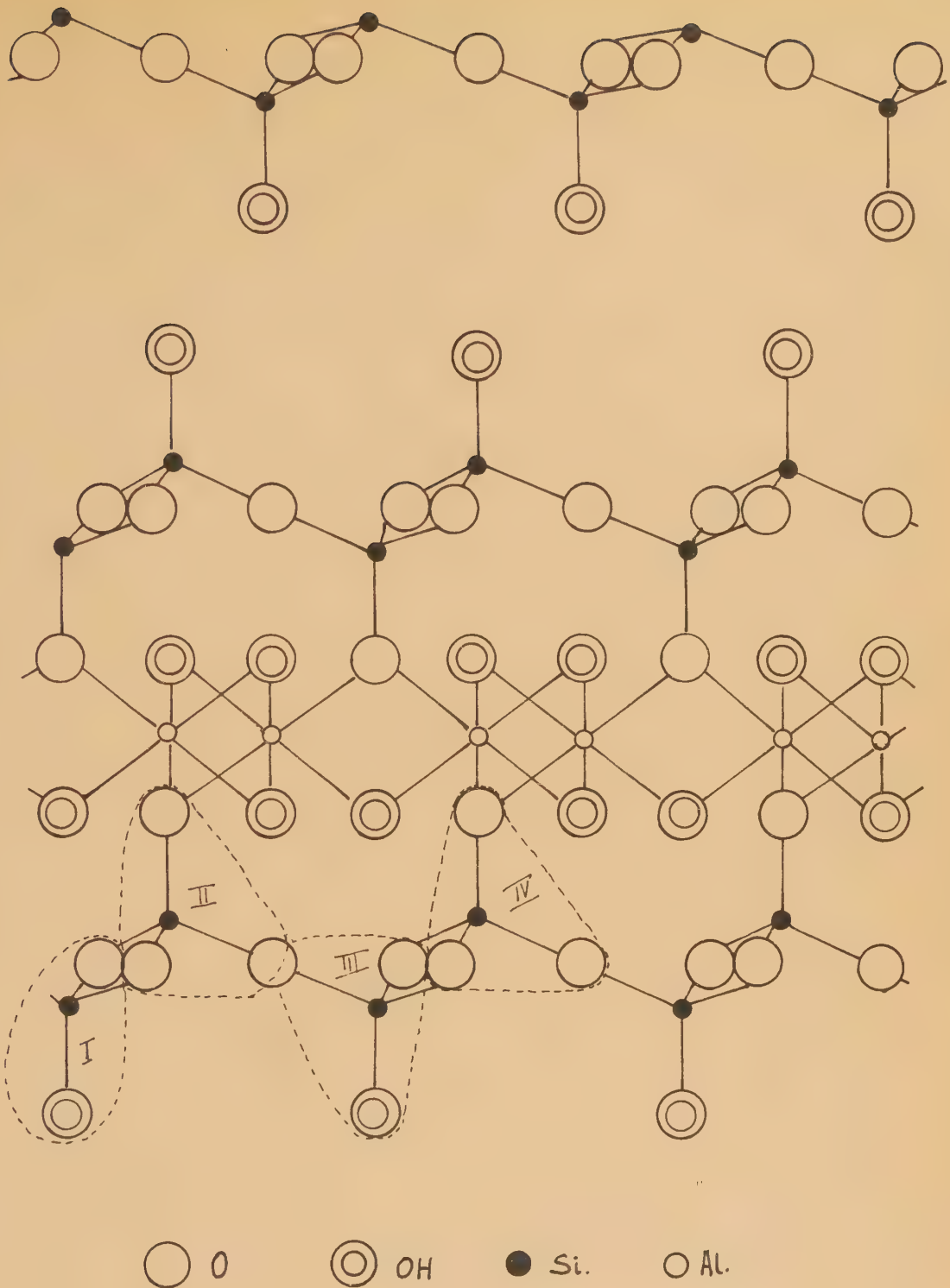
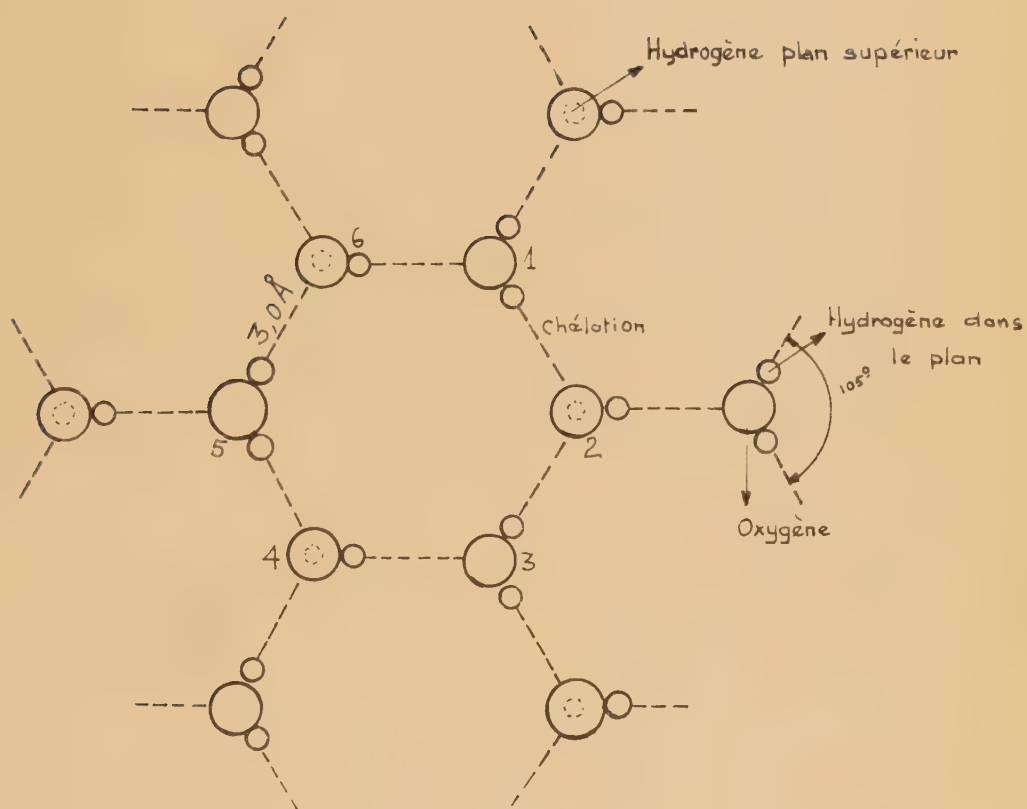


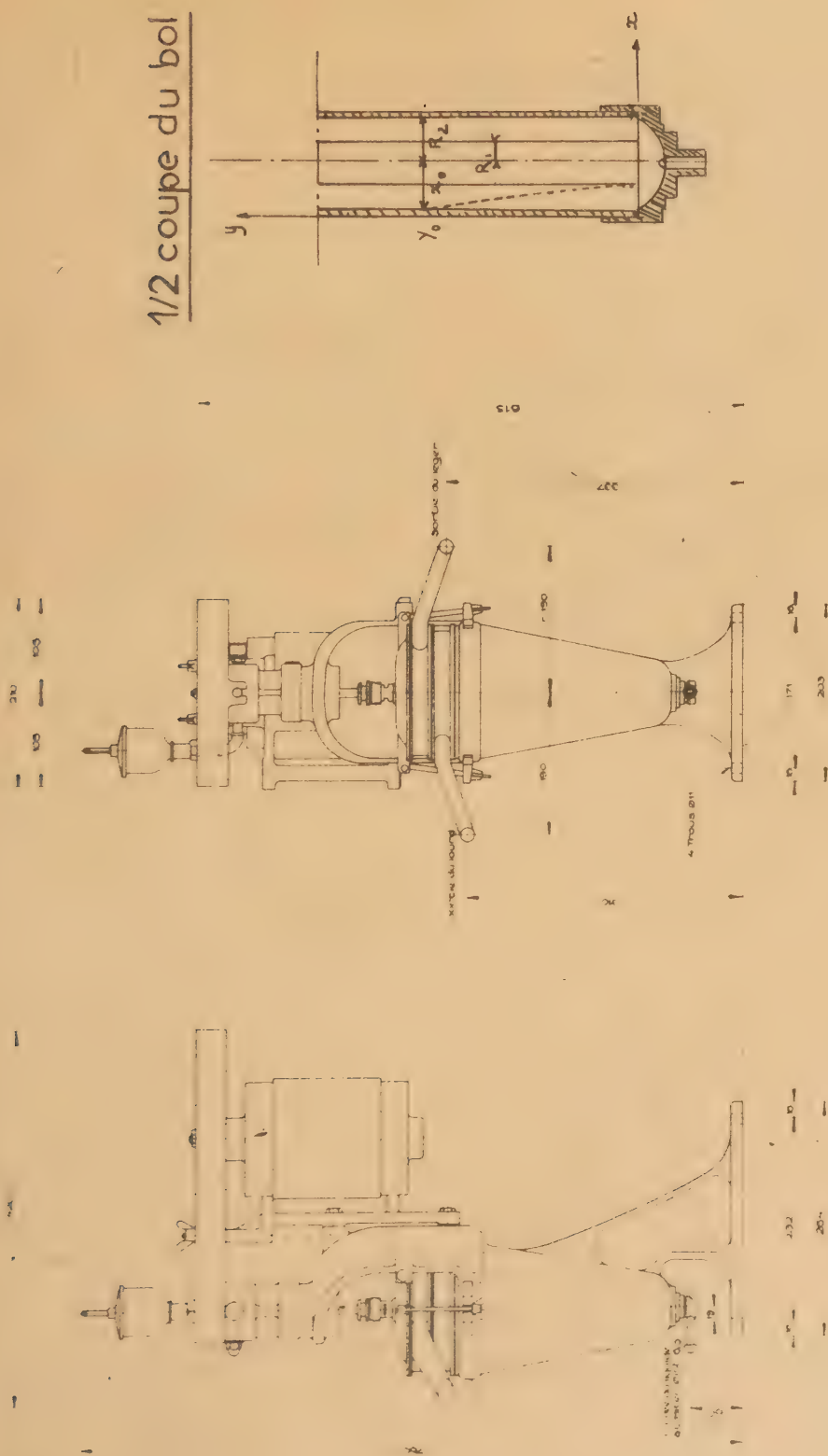
Schéma structural de la montmorillonite

Modèle EDELMAN - FAVEJEE



Structure d'une couche d'eau monomoléculaire
inter-feuillet dans la montmorillonite

d'après HENDRICKS et JEFFERSON (56)



CHAPITRE TROISIEME

LA MONTMORILLONITE HYDROGENE

A - ETAT ACTUEL DE LA QUESTION

I - UTILISATION DE LA MONTMORILLONITE HYDROGENE

La Montmorillonite Hydrogène n'existe pas à l'état naturel. Ses formes sodiques (bentonite de Wyoming) ou calciques (argile de CAMP BERTEAU) se rencontrent à l'état naturel de même que l'on trouve des sels d'acides seulement accessibles en Laboratoire.

La Montmorillonite Hydrogène devra être préparée à partir de ses dérivés; son utilisation principale actuellement est due à ses propriétés d'échangeuse d'ions conservées à très haute température.

L'eau de refroidissement des réacteurs atomiques doit avoir une résistivité très élevée (quelques millions d'ohms/cm²/cm à 20°C) pour permettre l'abaissement maximum du taux de radiolyse. Pour des températures inférieures à 50°C les résines organiques échangeuses d'ions permettent d'obtenir facilement le résultat. Mais pour des températures supérieures leur utilisation est exclue à cause de leur dégradation par voie thermique et par rayonnements. La solution qui convient alors consiste à utiliser la Montmorillonite Hydrogène sous forme de paillettes ou d'agréats stables en présence d'eau.

Ceci paraît être actuellement la seule utilisation industrielle de la Montmorillonite Hydrogène.

Les fabrications en laboratoire de Montmorillonite Hydrogène visent surtout l'obtention ultérieure de Montmorillonites cationiques diverses du type Mt - M (M = cation échangeable autre que l'Hydrogène.)

II - PROPRIETES DE LA MONTMORILLONITE HYDROGENE

1°- Capacité d'échange de cation

La propriété essentielle de la Montmorillonite acide ou Montmorillonite Hydrogène est son pouvoir d'échange de cation.

Nous avons déjà vu quelle est l'origine de cette acidité.

La capacité d'échange de cation définit la quantité de cations (en meq.) susceptible d'être fixée par 100 g d'argile -H (après séchage à 900° C).

2°- Instabilité chimique

MUKHERJEE, CHATTERJEE et RAY (105) ont signalé que la Montmorillonite Hydrogène contient des quantités variables d'ions Al^{+++} échangeables. Ce taux d' Al^{+++} échangeable est très élevé après un traitement acide modéré (électrodialyse ou lavage avec un acide très dilué), une conversion brutale (emploi de résines ou acide normal), conduit à une argile presque entièrement protonique. (80 à 90% de la capacité d'échange de cation saturée par H^+) (106).

La Montmorillonite acide ne conserve pas son acidité protonique : il y a remplacement des ions H^+ par ions Al^{+++} .

a) - Travaux de LAUDELOUT et EECKMAN (107)

LAUDELOUT et EECKMAN ont étudié la cinétique de cette évolution. Après préparation d'une suspension de Montmorillonite Hydrogène les auteurs ont déterminé les teneurs en Hydrogène et Aluminium échangeables. L' H^+ a été déterminé par titration conductimétrique ; l' Al^{+++} est extrait au $BaCl_2$ puis dosé colorimétriquement sous forme d'oxinate en solution chloroformique.

La diminution de l'Hydrogène et de l'Aluminium échangeable suivent très exactement la loi parabolique suivante :

$$(H - H_0)^2 = -K_H t$$

$$(Al - Al_0)^2 = K_{Al} t$$

ou K_H et K_{Al} sont des constantes de vitesse de réaction.

.../..

H et Al sont les quantités d'Hydrogène et d'Aluminium échangeables au temps t et H_0 , Al_0 les mêmes quantités au temps zéro, c'est-à-dire immédiatement après la désaturation.

Dans tous les cas ces auteurs ont trouvé :

$$H_0 = 0,85 \text{ meq/g}$$

$$Al_0 = 0,15 \text{ meq/g}$$

Ils ont ensuite déterminé les valeurs des constantes de vitesse K_H et K_{Al} et l'influence sur ces constantes des facteurs suivants :

Température :

Température °C	K_H	K_{Al}
0	0,37	0,36
25	1,73	1,41
30	3,34	2,10
35	3,35	2,70
50	8,84	6,40
62,5	15,00	11,00
85	34,00	24,00

Le rapport $\frac{K_H}{K_{Al}}$ est différent de 1 mais dans la Montmorillonite de CAMP

BERTEAU il y a 27% d'aluminium octaédrique remplacé par du fer (9%) et du Magnésium (18%). Si l'on tient compte de ce fait, l'échange H - Al est presque stœchiométrique (à 0,05% près).

Les variations des constantes K_H et K_{Al} en fonction de la température suivent la loi d'Arrhénius.

.../..

- Concentration de la suspension argileuse

Les constantes de vitesse K_H et K_{Al} varient très peu avec la concentration en argile des suspensions dans les limites étudiées :

Concentration en argile en gramme par litre	K_H	K_{Al}
3,8	5,2	3,6
6,8	5,5	3,2
10,7	5,4	3,4
11,7	5,5	3,4
15,4	5,1	3,2
19,6	5,3	3,3
25,7	5,5	3,4

- Neutralisation de la suspension de Montmorillonite Hydrogène par une base

L'influence du pH sur la vitesse d'aluminisation a été étudiée en saturant partiellement à différents taux la Montmorillonite Hydrogène avec la potasse.

Taux de la saturation (% de la capacité d'é- change de cation)	K_{Al}
0	6,4
8,6	5,6
21	5,1
41	3,6
61	2,8
86	1,5

On s'aperçoit que la constante d'aluminisation décroît d'une manière linéaire avec le taux de saturation. Le tracé de la courbe montre que l'aluminisation devient nulle quand la Montmorillonite Hydrogène est totalement saturée et transformée en Montmorillonite Potassique.

Des résultats analogues ont été obtenus avec la soude, la baryte, la chaux et le chlorure de sodium.

LAUDELOUT et EECHEAN expliquent le mécanisme de la réaction d'aluminisation par une diffusion des ions aluminium des surfaces latérales des micelles de Montmorillonite de CAMP BERTEAU sur les surfaces planes. Les mêmes expériences réalisées sur une bentonite de Wyoming permettent de penser que ce mécanisme pourrait être propre au réseau Montmorillonitique en général.

b) Travaux de MERING-GLAESER-MARTIN (108)

Nous voyons qu'en réalité la Montmorillonite Hydrogène est une Montmorillonite mixte dont les cations échangeables sont constitués par H^+ et Al^{+++} .

MERING, GLAESER et MARTIN ont préparé une Montmorillonite Hydrogène stable de la manière suivante :

Après le 1er traitement acide de la Montmorillonite-M, la Montmorillonite hydrogène obtenue est abandonnée au processus de vieillissement d'où il résulte une Montmorillonite aluminique soumise encore au phénomène d'aluminisation après un 2ème traitement acide. On constate ainsi que le taux d'Al échangeable apparaissant au terme des nouveaux vieillissements diminue constamment. Il est inférieur à 40% après le 2ème vieillissement et à 20% après le 3ème vieillissement.

A partir de ce moment l'acidité protonique se stabilise autour de 80% de la capacité d'échange de cation et l'argile ne donne plus lieu à la réaction d'aluminisation à la température normale. La décroissance des effets de vieillissement montre que la source d' Al^{+++} pouvant remplacer H^+ échangeable est limitée : il s'agit probablement d'atomes d'Al provenant des cassures des feuillets.

Dans des humidités relatives de 30 à 40% on constate des analogies d'hydratation d'une part entre la Montmorillonite aluminique et la Montmorillonite calcique et d'autre part entre la Montmorillonite Hydrogène et la Montmorillonite sodique :

Montmorillonite Aluminium et Montmorillonite calcique :

- hydratation à 2 couches
avec $\delta \neq 15 \text{ \AA}$

Montmorillonite Hydrogène et Montmorillonite sodique :

- hydratation à 1 couche
avec $\delta \neq 12,4 - 12,7 \text{ \AA}$

.../...

c) - Travaux de C. GARRIGUES (109)

C. GARRIGUES étudie les suspensions de Montmorillonite Hydrogène. Il acidifie ces suspensions avec divers acides minéraux : ClH , SO_4H_2 et dresse le bilan des ions de l'acide. Il observe ainsi qu'aux très faibles concentrations en acide, la Montmorillonite Hydrogène est donneuse d'ions acides. Ces ions acides regagnent après un certain seuil déterminé par le pH, la phase solide. L'utilisation de l'acide oxalique à la place des acides minéraux fait disparaître ce seuil. Les ions acides cédés par l'argile restent en solution sous forme de complexes.

Il conclut à l'existence d'un équilibre physico-chimique entre la phase solide et la phase liquide et suggère que l'aluminium et ses hydrates sont les ions participant à cet équilibre.

Le processus d'aluminisation semble donc régi du moins partiellement en suspension par les conditions de pH, de la phase aqueuse ou, plus exactement par la nature des ions aluminium, dont les conditions de pH permettent l'existence.

Le retour en phase solide des ions Aluminium coïncide en effet avec le pH pour lequel l'espèce Al^{+++} est prépondérante.

On remarquera cependant que ces études ne permettent pas de savoir si l'Aluminium revient dans le réseau ou en position de cation échangeable.

Le problème est pourtant intéressant car si l'Aluminium revenait dans le réseau, l'existence à bas pH d'une Montmorillonite 100% hydrogène serait démontrée.

III - PROBLEMES ETUDIES

Nous pouvons retenir deux points essentiels de ces diverses observations :

- 1°- La Montmorillonite Hydrogène est chimiquement instable lorsque les cations échangeables sont des protons et elle devient rapidement une Montmorillonite mixte Hydrogène-Aluminium.
- 2°- La capacité d'échange de cation est une caractéristique de l'argile.

En conséquence, nous nous sommes proposés d'étudier les points suivants :

1. Capacité d'échange de cation

- a) - Méthodes de détermination.
- b) - Etude de l'influence de la température et de la pression.
- c) - Etude de l'influence du taux d'aluminisation.

2. Capacité de captation d'anion

Confirmation ou infirmation de phénomène.

Nous exposerons d'abord les méthodes et techniques utilisées.

.../..

B - METHODES ET TECHNIQUES

I - PURIFICATION ET PREPARATION DE LA MONTMORILLONITE HYDROGENE

Le minéral utilisé pour nos expérimentations est l'argile de CAMP BERTEAU* (Maroc). Celle-ci peut être considérée comme représentative de la famille des Montmorillonites : sa capacité d'échange est élevée (supérieure à 1 meq/g). Elle contient à l'état brut environ 80% de Montmorillonite Calcique, les 20% d'impuretés étant constitués par le mica, le quartz, le gypse. Ces impuretés sont à l'état de cristaux de taille supérieure à plusieurs microns, qui s'éliminent facilement par sédimentation.

La purification a pour but de débarrasser l'argile de ces impuretés qui l'accompagnent. La préparation de Montmorillonite Hydrogène se fait en substituant au cation échangeable (Ca^{++} de Montmorillonite de CAMP BERTEAU) l'ion H^+ .

L'obtention de Montmorillonite Hydrogène comporte donc deux opérations :

1°- Séparation de l'argile de ses impuretés

Principe : On opère par sédimentation. Les impuretés de taille supérieure à celle des particules colloïdales se déposent. On recueille l'argile en suspension.

Méthode : A part quelques rares exemples comme la Montmorillonite de Wyoming (qui est une Montmorillonite sodique) les argiles naturelles donnent des suspensions assez mal dispersées.

Ceci provient de la nature du cation échangeable (Ca^{++}) qui floccule les suspensions et de la taille des agrégats plus volumineux.

La technique consiste à broyer et tamiser l'argile au tamis 200 ASTM ; puis à disperser dans de l'eau en ajustant le pH à 10 avec de la soude. La suspension obtenue est alors stable (concentration à 5% en argile).

Le temps de sédimentation est fonction des dimensions des particules en suspension. La loi de STOKES permet de calculer la vitesse de chute d'un grain sphérique connaissant son diamètre. Les argiles sont constituées de particules de formes quelconques, cependant en appliquant cette loi à de telles suspensions on détermine une dimension correspondant au diamètre de la sphère équivalente et on l'appelle "diamètre équivalent" de la particule.

.../..

Nous avons recueilli les fractions dont le "diamètre équivalent" est inférieur à 2 μ .

2°- Transformation en Montmorillonite Hydrogène

Principe : les différents cations échangeables de l'argile sont remplacés par des ions H^+ et l'excès d'électrolyte ayant servi à la transformation est éliminé.

Méthode : les deux méthodes suivantes ont été employées.

a) - Echange avec un cation M^+ (M différent de H) dialyse et électrodialyse

La suspension d'argile recueillie est traitée par une solution de Na Cl, 5N, à 60°C pendant 1 heure. Après centrifugation, on caractérise le Ca^{++} provenant de l'argile dans le filtrat.

L'argile est à nouveau mise au contact de la saumure, agitée, etc...

Une dizaine de lavages à la saumure sont ainsi nécessaires pour annuler la teneur en Ca^{++} du filtrat. On a alors obtenu de l'argile sodique, qui après dialyse et électrodialyse fournira de l'argile Hydrogène.

b) - Echange avec le cation H^+ et électrodialyse

La suspension d'argile subit 3 traitements acides (H Cl) successifs suivis chacun de 3 ou 4 lavages à l'eau déminéralisée.

Le processus suivi pour un traitement et un lavage à l'eau est le suivant :

- 1 Kg d'argile est mis en contact avec 25 l d'eau acidulée à 1,85% (solution d'H Cl, $\frac{N}{2}$) à température ambiante ;
- agitation 1 heure ;
- décantation 12 heures ;
- siphonnage et élimination des eaux de la partie supérieure ;
- centrifugation du résidu donnant une pâte ;
- reprise de cette pâte par 20 litres d'eau déminéralisée ;
- agitation 1 heure ;
- décantation 12 heures ;
- siphonnage et élimination des eaux de la partie supérieure ;
- Centrifugation du résidu donnant une pâte ;
- etc... 2ème puis 3ème lavage à l'eau suivis du 2ème traitement acide ...

.../..

A la fin du dernier lavage on obtient une argile dont tous les cations échangeables (Ca^{++} et Mg^{++}) sont remplacés par des ions H^+ . La résistivité d'une suspension à 2% est alors de l'ordre de 500 à 1.000 $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{cm}$ à 20°C.

Celle-ci contient encore des traces d'électrolytes libres (en particulier Cl_2Ca) qu'il faut éliminer.

On dispose pour cela de trois solutions :

- Déminéralisation par lavage poussé à l'eau

On réalise un grand nombre de lavages à l'eau après le troisième traitement acide. Mais cette méthode n'a pas été utilisée par suite du grand nombre de manipulations qu'elle implique et des pertes en particules ultra-fines de Montmorillonite hydrogène.

- Déminéralisation par traitement avec des résines échangeuses d'ions

On peut réaliser le traitement en continu en faisant passer lentement la suspension de Montmorillonite Hydrogène très diluée (1%) sur les colonnes échangeuses de cations et d'anions. (Amberlite IR 120 et IR A 400 ou Dowex 50) ...

Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter une concentration ultérieure de la suspension.

Nous avons opéré en discontinu en ajoutant à la suspension de Montmorillonite Hydrogène (à 5%), les résines anioniques et cationiques.

Après 1 heure d'agitation, la suspension est abandonnée au repos et les résines sédimentent. On siphonne alors la suspension surnageant. Le contrôle de la résistivité permet de suivre l'évolution de l'opération.

- Déminéralisation par électrodialyse

La suspension d'argile est versée dans le compartiment central d'un électrodialyseur (Figures 13 et 14).

Celui-ci comprend :

- la cuve d'électrodialyse,
- le générateur de courant continu et les électrodes,
- le circuit d'eau déminéralisé,
- les appareils de contrôle.

La cuve d'électrodialyse est formée par trois compartiments juxtaposés en luciflex, et de mêmes dimensions : 30 x 30 x 12,5 cm.

Les deux compartiments latéraux sont identiques : seule chacune de leur paroi venant au contact du compartiment central est percée.

Il y a dans ces parois 4.300 trous dont la surface totale représente environ le $\frac{1}{3}$ de la surface totale de la paroi.

Le compartiment central est percé sur les deux parois venant au contact des compartiments latéraux de la même façon.

Entre les parois percées, juxtaposées, se trouvent les membranes de cellophane.

L'étanchéité entre les trois compartiments est assurée sur les membranes par des joints en caoutchouc et un système de serrage par flasques et tiges filetées.

Les trois compartiments possèdent, au point le plus bas, un orifice de vidange.

L'agitateur doit brasser très énergiquement la suspension d'argile hydrogène placée dans le compartiment central ; il est constitué par une colonne en lucoflex sur laquelle sont soudées trois pales à 120° tournant dans les plans parallèles différents. La colonne se termine par une butée en pyrex reposant sur un palier.

L'agitateur, incliné à 45° dans la cuve, est mû par un moteur électrique dont on peut régler la vitesse de rotation de 0 et 2.800 t/m. au moyen d'un alternostat.

Le générateur de courant continu comprend deux diodes à chauffage indépendant.. Le potentiel est réglable par la tension plaque que l'on modifie au moyen d'un alternostat (3 A) placé entre le secteur et le transformateur d'entrée. On peut ainsi faire varier d'une façon continue le potentiel depuis la tension d'amorçage jusqu'à 600 v. Le type de diode utilisé permet de travailler avec un courant de 400 mA maximum. Le générateur est placé dans une armoire métallique au-dessous de la table supportant la cuve. Le courant délivré par le générateur est appliqué aux électrodes plongeant dans les compartiments latéraux.

Les électrodes :

L'anode est constituée par un cadre en matière plastique portant un enroulement de 2 mètres de fil de platine.

La cathode se compose de 5 baguettes de charbon très pur, de 30 cm de long. Les baguettes sont fixées par une extrémité sur une réglette en acier portant cinq manchons de serrage parallèles.

.../..

Les deux électrodes sont maintenues dans leur compartiment respectif et aussi près que possible de la membrane.

Le circuit d'eau déminéralisée comprend une colonne "Démino" branchée sur le robinet d'eau et délivre vers les compartiments anodiques et cathodiques de l'eau permutée.

Cette eau est contrôlée au moyen d'une cellule de conductibilité "Phillips" placée dans le T en verre par lequel se fait la séparation de l'eau venant de la colonne en deux veines alimentant les deux compartiments latéraux.

Appareil de contrôle

Un milliampèremètre placé sur le circuit de courant continu indique à tout instant le courant d'électrodialyse. Il est du type à cadre mobile pour courant continu et mesure des courants de 500 mA maximum.

Un voltmètre pour courant continu (1500 v, deux sensibilités) est directement branché sur les électrodes.

On dispose, par ailleurs, d'un pont de conductivité "Phillips" et de deux cellules.

L'une de ces cellules contrôle l'eau déminéralisée.

L'autre permet de suivre la conductivité des solutions des trois compartiments.

Un thermomètre permet de suivre les fluctuations de température de ces compartiments.

Marche de l'opération

L'électrodialyseur étant monté, l'argile à purifier est placée, dans le compartiment central, après mise en suspension dans l'eau permutée.

Les deux compartiments latéraux sont remplis d'eau permutée.

L'agitateur central est mis en marche.

La tension est appliquée aux électrodes.

L'opération a été réalisée en discontinu, c'est-à-dire que les eaux des compartiments latéraux ont été vidangées après des temps variables.

.../..

Le déroulement de l'opération est suivi par :

- La résistivité

Compartiment central : elle augmente avec l'élimination d'anions et cations.

Compartiment cathodique et anodique : elle diminue avec l'arrivée des cations et anions.

- Les dosages

Cl^- dans compartiment anodique.

Ca^{++} dans compartiment cathodique.

L'opération est arrêtée lorsque la résistivité des suspensions à 2% de Montmorillonite Hydrogène est de l'ordre de $5.10.4 \Omega / \text{cm}^2 / \text{cm}$ à 20°C .

On a alors de la Montmorillonite Hydrogène pure en suspension dans l'eau à laquelle elle confère un pH acide ($\text{pH} = 3,3$).

La capacité d'échange de cation est une caractéristique de chaque minéral argileux. Il nous a paru indispensable d'en déterminer la valeur précise pour la Montmorillonite.

II - DETERMINATION DES CAPACITES D'ECHANGES DE CATION

Les argiles hydrogène se comportent comme des acides à radical insoluble.

De nombreuses méthodes de détermination de capacité d'échange ont été employées. La plupart sont basées sur l'échange direct avec la Montmorillonite M (M cation autre que l'Hydrogène). D'autres sont basées sur la titration de l'acidité de la Montmorillonite-H.

1° - Méthodes basées sur l'échange direct avec la Montmorillonite M

a) - Méthode au chlorure de cobaltihexamine de Morel (110)

Après échange entre la Montmorillonite et le chlorure de Cobaltihexamine on dose l'excès de celui-ci. De la quantité fixée on déduit la capacité d'échange de cation. La valeur de cette méthode tient au fait que l'ion cobaltihexamine est très lourd et permet des déterminations gravimétriques précises.

b) - Méthode Parker (111)

La Montmorillonite est d'abord transformée en Montmorillonite Ba par lavages au Cl_2Ba , puis en Montmorillonite - NH_4 . Par distillation on recueille et on dose l'ammoniac fixé d'où la capacité d'échange de cation.

.../..

c) - Méthode par désorption du Magnésium (110)

Celle-ci est analogue à la précédente mais on transforme la Montmorillonite en Mt - Mg, puis en Mt - Na par lavage avec une solution de ClNa. On recueille et dose le Magnésium d'où la capacité d'échange de cation.

Une méthode analogue consiste à transformer l'argile -M en argile Mn, puis à transformer le manganèse fixé en MnO_4^- K que l'on dose.

d) - Méthode par désorption du cation M

On acidifie la Montmorillonite M pour la transformer en Montmorillonite Hydrogène et on dose le cation M dans les eaux.

On peut également désorber et doser le cation M par lavages répétés à l'acétate d'ammonium $\frac{N}{4}$ (112).

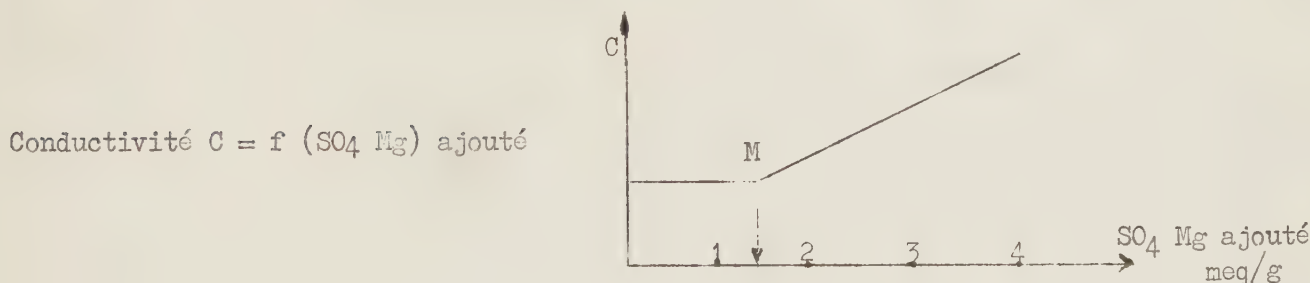
e) - Méthode de la Shell Development

On prépare l'argile -Ba par traitement soit avec des résines échangeuses (sous forme barytique) soit par traitement direct au chlorate ou chlorure de Baryum.

Le procédé au ClO_4^- Ba serait le meilleur.

On réalise ensuite l'échange entre cette argile Ba et le SO_4^{2-} Mg, et l'on suit la conductivité de la solution.

On trace la courbe :



Le point M de changement de pente correspond à la valeur de la capacité d'échange de cation.

En effet, l'addition de $SO_4^{2-} Mg$ donne lieu à la formation d'argile Magnésienne et de $SO_4^{2-} Ba$ insoluble. Dès que l'argile est saturée en Mg, le $SO_4^{2-} Mg$ en excès, soluble, provoque une augmentation de la conductivité.

.../..

f) - Méthode de VAN OLPHEN à la Lissolamine A
(Bromure de Cétyltriméthyl ammonium) (113)

Principe :

L'addition de quantités croissantes de bromure de cétyltriméthyl ammonium ("Lissolamine A"), à une suspension faiblement concentrée en argile provoque une diminution de la stabilité de celle-ci, jusqu'à floculation complète. Si on continue d'ajouter de la "Lissolamine A", on observe alors le phénomène inverse de peptisation.

Explication :

Le bromure de cétyltriméthyl ammonium joue jusqu'à une certaine concentration le rôle de flocculant, ensuite celui de peptisant. L'explication qu'en donne VAN OLPHEN est la suivante : durant les premières additions de "Lissolamine A" il y a substitutions des cations échangeables (Ca^{++} ou Na^+) de l'argile par l'ion beaucoup plus volumineux cétyltriméthyl ammonium. Quand l'échange est totalement réalisé la surface des micelles d'argile recouverte de chaîne hydrocarbonées devient oléophile et la stabilité de la suspension aqueuse est minimum.

Lors des additions ultérieures de "Lissolamine A" des liaisons s'établissent entre l'ion cétyltriméthyl ammonium fixé à l'argile et les nouvelles molécules de bromure de cétyltriméthyl ammonium ajoutées. Grâce à ces liaisons la surface de la micelle deviendra à nouveau hydrophile et on assistera à la peptisation de la suspension.

- Calcul de la capacité d'échange de cation :

La quantité de "Lissolamine A" ajoutée, pour laquelle la floculation de la suspension est maximum, est égale à la capacité d'échange de cation de l'argile. Le contrôle visuel de l'état de floculation maximum étant assez imprécis, VAN OLPHEN l'a amélioré par le test suivant :

Nous avons vu que la floculation maximum correspond à une argile dont les cations échangeables sont constitués par l'ion Cétyltriméthyl ammonium. L'argile devient de ce fait oléophile. Mais grâce aux charges positives provenant des cassures des feuillets, elle est également hydrophile. Elle doit donc se comporter comme un excellent émulsifiant. C'est ce que vérifie VAN OLPHEN en mélangeant aux diverses suspensions d'argile + Lissolamine, un gas-oil du type paraffinique. L'émulsion la plus stable correspond à l'argile ayant le meilleur pouvoir émulsifiant c'est-à-dire dont tous les cations échangeables sont substitués par la Lissolamine A.

- Discussion :

- VAN OLPHEM suppose que le remplacement du cation minéral échangeable par le céthyltriméthyl ammonium est total et ne donne pas lieu à une réaction d'équilibre.
- Il ne tient pas compte de l'adsorption physique de la Lissolamine sur l'argile.

- Résultats :

- Néanmoins, les résultats obtenus et cités par l'auteur sont en assez bon accord avec les valeurs fournies par les autres méthodes.

L'intérêt de celle-ci nous paraît résider surtout dans sa rapidité.

2°- Méthode basée sur l'échange direct avec la Montmorillonite Hydrogène.

Mlle GLAESER a particulièrement étudié ce point (114).

Une méthode consiste à traiter l'argile-Hydrogène par un large excès de base et après centrifugation et lavages, à doser la base en excès dans l'ensemble des eaux.

L'expérimentation montre que dans le cas de la soude et la potasse les eaux de lavages contiennent indéfiniment des bases, provenant de l'hydrolyse de la Montmorillonite.

La capacité d'échange de cation déterminée de cette façon est trop faible.

Mlle GLAESER a été amenée à élaborer une méthode différente, qui dérive de celle de HISSINK (115) et que nous appellerons méthode HISSINK-GLAESER.

A une dizaine d'échantillon de même poids d'argile-Hydrogène sont ajoutées en même temps des quantités croissantes de base. A chaque échantillon on ajoute de l'eau distillée de manière à réaliser des suspensions ayant la même concentration en argile.

.../..

On agite pendant deux heures, centrifuge et titre la base restant dans les liquides surnageants de chaque échantillon.

Les résultats sont traduits sous forme de courbe, en portant en ordonnée l'excès d' OH^- retrouvé et en abscisse la quantité d' OH^- ajoutée.

Ces quantités sont exprimées en milliéquivalents gramme pour 100 g d'argile calcinée à 1.000°C .

On obtient une courbe présentant une branche rectiligne qui peut être extrapolée jusqu'à sa rencontre avec l'axe des abscisses. C'est l'abscisse de ce point de rencontre que HISSINK prend comme valeur de l'acidité libre de l'argile.

Cette façon d'interpréter la courbe dont la pente est inférieure à 45° revient à admettre qu'une partie de la base ajoutée neutralise l'acidité de l'argile, et qu'une autre partie se fixe à l'état adsorbé. On constate d'après l'allure rectiligne de la courbe que la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration en base dans la phase aqueuse.

Une dizaine de méthodes de détermination de la capacité d'échange de cation ont été citées.

Nous avons utilisé le plus couramment la méthode HISSINK-GLAESER.

Nous avons également appliqué cette méthode à la détermination de la capacité d'échange de cation de Montmorillonite M au lieu de Montmorillonite Hydrogène. Les résultats obtenus avec les deux méthodes concordent et sont en accord avec ceux publiés dans la littérature.

III - DETERMINATION DES CAPACITES DE CAPTATION D'ANION (C.C.A)

De nombreux auteurs ont signalé la propriété de la Montmorillonite de fixer certains anions, en particulier l'anion phosphorique, l'anion chlorure...

Nous nous sommes demandés si cette propriété n'était pas une caractéristique de l'argile et ne correspondait pas à un nombre fixe comme la capacité d'échange de cation. Pour cette détermination nous avons utilisé la méthode suivante :

A des volumes égaux de suspension de Montmorillonite Hydrogène, on ajoute des quantités croissantes de HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 et NaCl .

On soumet à l'agitation pendant 30', centrifuge et recueille le filtrat dans lequel on réalise les dosages d'anions et cations.

.....

C - RESULTATS OBTENUS

Les suspensions à 2% de Montmorillonite acide obtenues présentent un pH de 3,3 et une résistivité de l'ordre de $5 \cdot 10^4 \Omega / \text{cm}^2 / \text{cm}$ à 20°C.

I - CAPACITE D'ECHANGE DE CATIONS

Nous avons successivement étudié sur la Montmorillonite acide en suspension :

- 1°- La capacité d'échange de cation dans les conditions normales de température et de pression ;
- 2°- L'influence de la température et de la température et pression sur la capacité d'échange de cation ;
- 3°- L'influence du taux d'aluminisation sur la capacité d'échange de cation ;

1°- Détermination de la capacité d'échange de cation (à 20°C et pression atmosphérique).

- a) - Par la méthode HISSINK-GLAESER sur la Montmorillonite acide en suspension.

Résultat : Un très grand nombre de mesures effectuées sont concordantes.

Capacité d'échange de cation = 110 meq/100 g argile à 900° C.

Les déterminations ont été faites en utilisant la soude et la chaux. On a porté en abscisses les quantités de base ajoutées et en ordonnées les quantités retrouvées. Ces quantités sont exprimées en meq/g d'argile calcinée à 900°C (figure 15).

.../...

- b) - Par la méthode HISSINK-GLAESER sur la Montmorillonite calcique naturelle en suspension.

La seule différence avec la méthode précédente provient de l'utilisation de suspensions de Montmorillonite calcique au lieu de Montmorillonite acide.

La base utilisée est la soude. Les résultats obtenus sont en accord avec les précédents (figure 16).

Capacité d'échange de cation : 110 meq/g argile calcinée à 900°C

2°- Influence de la température et de la pression

La méthode de détermination est encore la méthode HISSINK-GLAESER.

a) - Influence de la température

Le contact suspension argileuse-soude a été réalisé à des températures variables dans des cellules de filtration spéciales pouvant être chauffées, pressurisées et agitées.

La séparation des phases liquides et solides a été réalisée par filtration.

Les températures d'essai ont été 20° - 50° et 80°C.

Il semble que la température a une très faible influence sur la capacité d'échange de cation qu'elle diminue très légèrement (figure 17).

Capacité d'échange de cation à 50° - 80°C $\approx$ 100 meq/100 g d'argile calcinée à 900°C.

b) - Influence de la température et pression

Le contact argile acide-soude est réalisé dans les mêmes cellules que ci-dessus. On fait intervenir en outre la pression.

Après 3 heures de contact la suspension est filtrée et la base en excès titrée dans le filtrat.

Les résultats sont les suivants : (figure 17)

Température ° C	Pression Kg/cm ²	Capacité d'échange de cation meq/100 g argile à 900° C
20	1	110
50	1	98 - 100
50	25	98 - 100
80	1	98 - 100
80	25	98 - 100
80	40	98 - 100

La pression pour les valeurs étudiées paraît n'avoir aucune influence sur la capacité d'échange de cation.

3°- Influence du taux d'aluminisation de la Montmorillonite-Hydrogène

Nous avons déterminé la capacité d'échange de cation par la méthode HISSINK-GLAESER sur la même suspension de Montmorillonite acide soumise à des vieillissements différents :

- Montmorillonite acide immédiatement après fabrication ;
- Montmorillonite après 2h. de vieillissement ;
- Montmorillonite après 12h. de vieillissement ;
- Montmorillonite après 24h. de vieillissement ;
- Montmorillonite après 72h. de vieillissement ;

Dans tous les cas la valeur de capacité d'échange de cation obtenue est de 110 meq/ 100 g argile calcinée à 900° C.

II - CAPACITE DE CAPTATION D'ANIONS

Nous avons étudié la capacité de captation d'anion de la Montmorillonite - Hydrogène réagissant avec les corps suivants :

- HCl ;
- H₂SO₄
- H₃PO₄
- NaCl

1°- Montmorillonite acide + HCl

On ajoute des quantités croissantes d'HCl à la Montmorillonite Hydrogène et après contact et centrifugation on dose les ions H⁺ et Cl⁻ dans le filtrat.

meq. ClH ajoutés par g d'argile acide	meq H ⁺ retrouvés par g d'argile	meq Cl ⁻ retrouvés par g d'argile
0,25	0,075	0,078
0,50	0,29	0,30
1	0,65	0,88
1,5	1,32	1,34
2	1,83	1,85
2,5	2,32	2,33
3	2,86	2,87
4	3,81	3,83
5	4,86	4,88

On observe une disparition de cation H^+ et d'anion Cl^- de la phase aqueuse. Le nombre de meq. H^+ et Cl^- éliminés est le même.

La figure 18 montre que la quantité d'ions Cl^- et H^+ captés par la Montmorillonite Hydrogène est de l'ordre de 20 meq/gramme.

2°- Montmorillonite acide et H_2SO_4

meq. H_2SO_4 ajoutés par g d'argile	meq. H^+ retrouvés par g d'argile	meq $SO_4 =$ retrouvés par g d'argile
0,25	0,075	0,24
0,50	0,30	0,50
1,0	0,86	1,01
1,50	1,35	1,50
2	1,87	2,02
2,50	2,35	2,48
3	2,86	3,03
4	3,87	3,97
5	4,88	5,01

On observe (figure 18) la disparition de 20 meq de cation H^+ . Mais il n'y a pas disparition d'anion SO_4^- .

3°- Montmorillonite acide et H_3PO_4

Nous avons dans ce cas dosé seulement H^+ .

On constate également la fixation de 20 meq de cation H^+ par l'argile (figure 18).

4°- Montmorillonite acide + Na Cl

On a réalisé le dosage de Cl^- et Na^+ dans le filtrat après contact du NaCl avec la Montmorillonite acide.

La quantité de Cl^- disparaissant du filtrat après contact avec la Montmorillonite est encore de l'ordre de 20 meq/g (figure 18).

.../..

D - COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS

I - CAPACITE D'ECHANGE DE CATION DE LA MONTMORILLONITE

- 1° - La méthode qui nous paraît la plus séduisante et la plus précise est celle de HISSINK-GLAESER. La méthode conductimétrique de la Shell Development semble également très élégante mais nous ne l'avons pas utilisée.

Nous avons employé 2 bases différentes dans la méthode HISSINK-GLAESER : la soude et la chaux.

L'examen de la figure 15 permet de faire les observations suivantes :

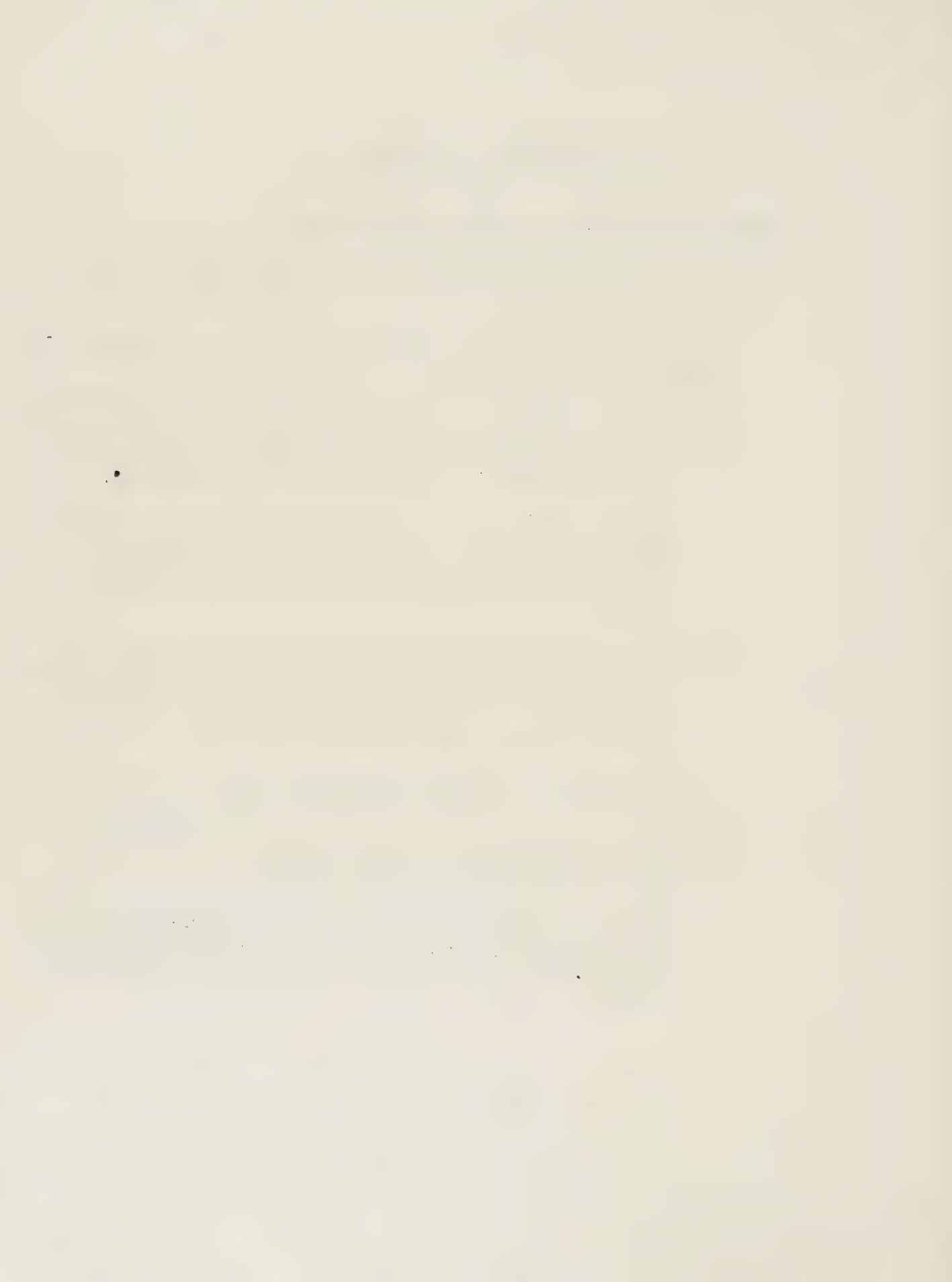
- a) - la valeur de la capacité d'échange de cation est indépendante du cation employé : les droites correspondant à la soude et à la chaux coupent l'axe des abscisses en un même point 0.
- b) - la partie inférieure de la droite s'incurve (Montmorillonite incomplètement saturée en cations échangeables) ; ceci est dû à ce que la réaction entre la Montmorillonite Hydrogène et la soude n'est pas une réaction totale mais une réaction équilibrée.
- c) - la pente des droites correspondant à la soude et la chaux est inférieure à 1. Ce qui revient à dire que lorsque l'on a saturé l'argile en cation échangeable l'on retrouve une quantité de base inférieure à celle ajoutée. La différence correspond à la quantité de base libre adsorbée par l'argile.

Cette adsorption est plus faible dans le cas de la soude que dans celui de la chaux (pentes différentes).

En conclusion cette méthode de détermination renseigne à la fois sur la capacité d'échange de cation et sur l'adsorption physique des bases par la Montmorillonite.

Nous pouvons voir que la Montmorillonite adsorbe davantage de chaux que de soude : ceci prendra tout son intérêt dans le chapitre V lorsque nous tenterons d'explicitier les différences de propriétés observées entre les boues à basse et haute teneur en chaux.

.../...



- 2° - La température et la pression dans les limites étudiées paraissent n'avoir qu'une très faible influence négative sur la capacité d'échange de cation. Ces résultats rejoignent ceux de KELLY et WIEGNER (121).
- 3° - Le phénomène d'aluminisation de la Montmorillonite protonique ne modifie pas la valeur de la capacité d'échange de cation.

II - CAPACITE DE CAPTATION D'ANIONS

De nombreux auteurs VAN OLPHEN, WEY, MATTSON, RAVIKOVITCH, SCHOFIELD et SANSON (116), SCARSETH, (121) ont indiqué que l'argile pouvait fixer certains anions.

Nous avons observé les faits suivants :

1. - La Montmorillonite Hydrogène peut fixer environ 20 meq d'anion Cl^- et de cation H^+ (pour 100g de Montmorillonite H calcinée à 900°C) provenant de Cl H .
2. - La Montmorillonite Hydrogène fixe 20 meq d'anion Cl^- (pour 100g de Montmorillonite Hydrogène calcinée à 900°C provenant de Na Cl).
3. - L'anion $\text{SO}_4^{=}$ (de $\text{SO}_4 \text{ H}_2$) n'est pas fixé par la Montmorillonite hydrogène.
4. - La Montmorillonite Hydrogène fixe 20 meq de cations H^+ de l'acide phosphorique. WEY a montré que dans ces mêmes conditions elle pouvait adsorber également environ 18 meq d'anion $\text{PO}_4^{=}$ (pour 100g de Montmorillonite Hydrogène calcinée à 900°C) et VAN OLPHEN cite le chiffre de 14 meq.

La Montmorillonite Hydrogène apparaît donc comme pouvant adsorber et fixer certains anions tels chlorures ou phosphates. L'anion sulfate par contre n'est pas retenu dans les mêmes conditions.

Bien que les quantités d'anions Cl^- ou $\text{PO}_4^{=}$ adsorbables soient sensiblement du même ordre, - 20 meq 100g⁴ argile environ - ce phénomène n'est pas général, - $\text{SO}_4^{=}$, n'est pas fixé - et il convient d'en examiner les origines possibles.

Selon les auteurs la fixation d'anions peut provenir d'origines différentes :

.../...

a) - Substitution de certains hydroxyles OH^- par l'anion

Ceci a été suggéré et démontré par de nombreux auteurs BUSWELL et DUDENBOSTEL (117) MC MULIFFE (118) pour expliquer la fixation de phosphate sur la Kaolinite en particulier. DICKMAN et BRAY (119) ont montré en effet que la libération d'hydroxyles OH^- provoquait une augmentation marquée de l'alcalinité.

La fixation d'anion - pour ce type de substitution - n'est limitée que par des considérations d'encombrement stérique.

b) - Fixation d'anion par "fitting": adsorption de l'anion sur une partie du réseau ayant mêmes formes et dimensions. HENDRICKS pense que les anions phosphates, borates, arsénates, qui ont approximativement les mêmes formes et dimensions que le tétraèdre du Silicium peuvent être adsorbés sur celui-ci par "fitting" sur les bords du feuillet.

D'autres anions, sulfates, nitrates, ne peuvent pas à cause de leur géométrie nettement différente, se fixer sur l'argile.

Ceci expliquerait l'observation faite ci-dessus selon laquelle l'anion sulfate n'est pas fixé par la Montmorillonite.

Selon les deux hypothèses ci-dessus l'adsorption d'anions serait localisée sur les cassures des feuillets. Elle est donc extrêmement influencée par l'état de division des particules.

Pour la Kaolinite pour laquelle le pouvoir de fixation de cation provient uniquement des cassures on aura sensiblement la même valeur pour la capacité d'échange de cation et la capacité de captation d'anions. Dans le cas de la Montmorillonite la capacité de fixation d'anions ne constituera qu'une faible fraction de la capacité d'échange de cations, alors que la sépiolite pourra fixer une quantité d'anions très légèrement inférieure à celle de cations.

c) - Localisation de charges électropositives sur l'argile

SCHOFIELD (121) pense qu'il peut exister des positions octaédriques présentant un excès d' Al^{+++} , tout comme il y a des positions déficientes en Al^{+++} (l' Al^{+++} est remplacé par du Mg^{++}).

Ces positions électropositives seraient capables d'attirer et fixer les anions. SCHOFIELD observe en solution acide, la fixation des ions K^+ et Cl^- par l'argile et la possibilité d'échanger ceux-ci par d'autres anions et cations.

Cette hypothèse paraît assez surprenante. En effet, il existerait sur l'argile à la fois des points à excès et à déficience en cation Al^{+++} .

Cette éventualité est assez peu probable car ces divers points auraient tendance à se compenser mutuellement.

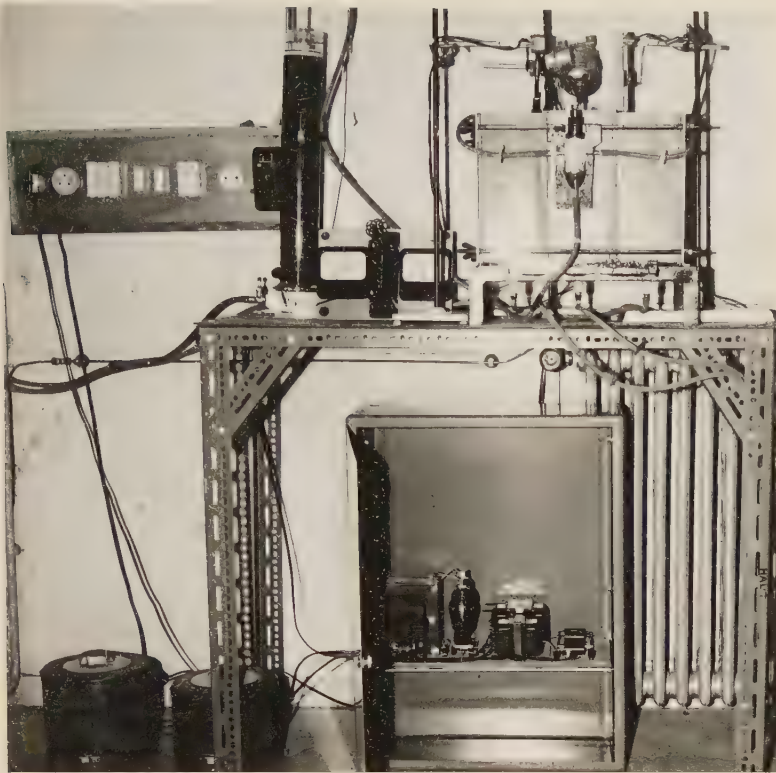
d) - Fixation du type : Argile - Al - PO_4 - Al - argile

WEY (103) a montré que l'anion phosphate pouvait être fixé à la Montmorillonite par l'intermédiaire de l' Al situé à la cassure des feuillets.

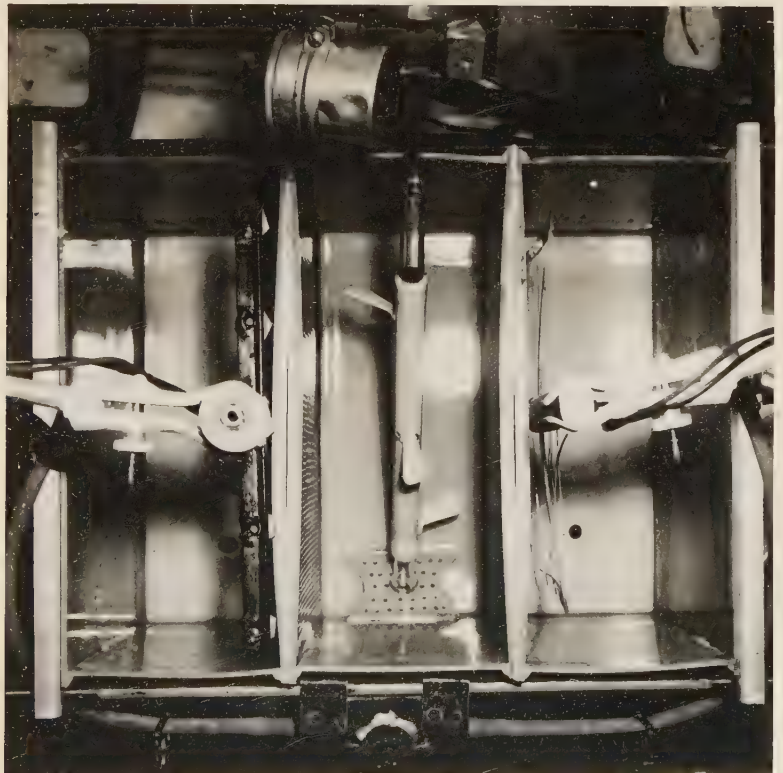
Nos observations apportent un argument en faveur du 2ème mécanisme exposé - pas de fixation d'anion sulfate. Par contre, elles ne permettent pas de rejeter les autres hypothèses.

Le problème de la fixation d'anion sur l'argile se ramène à l'étude particulière de chacun des cas rencontrés. Celle-ci peut être en outre rendue difficile par la présence dans l'argile de corps étrangers, - fer, aluminium, bases - capables de soustraire les anions à la phase aqueuse sous forme de précipités insolubles.

Fig. 13 (Schéma de l'électrodialyseur)

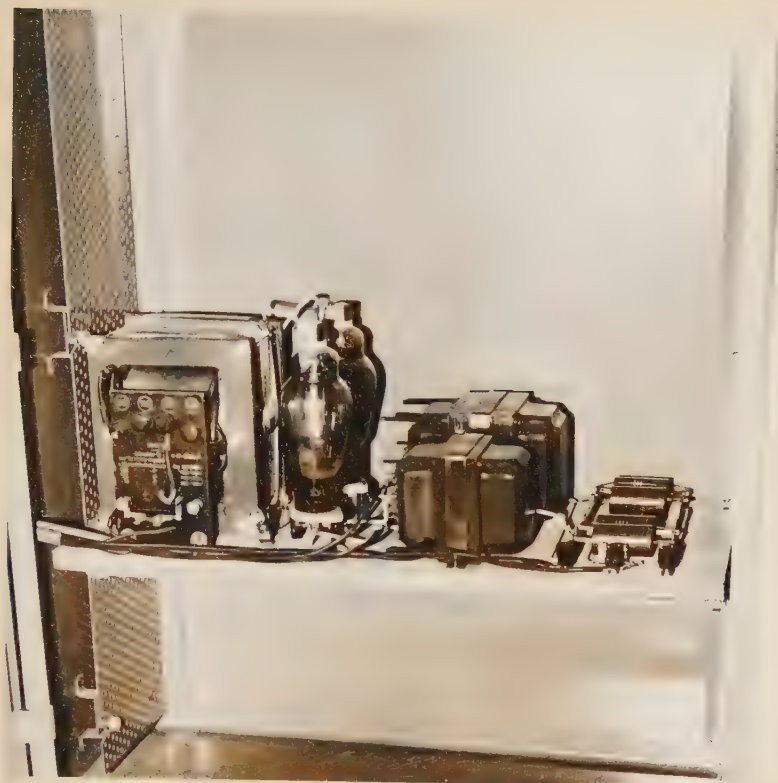


Vue générale
de l'appareil



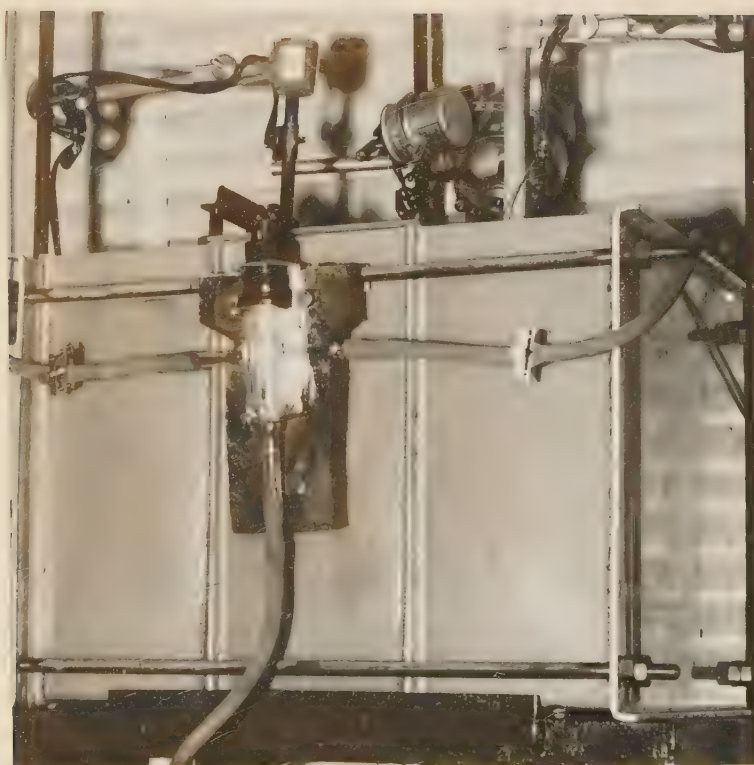
Cuves de
l'électrodialyseur
avec agitateur
et electrodes

Fig. 14 (Schéma de l'électrodialyseur)



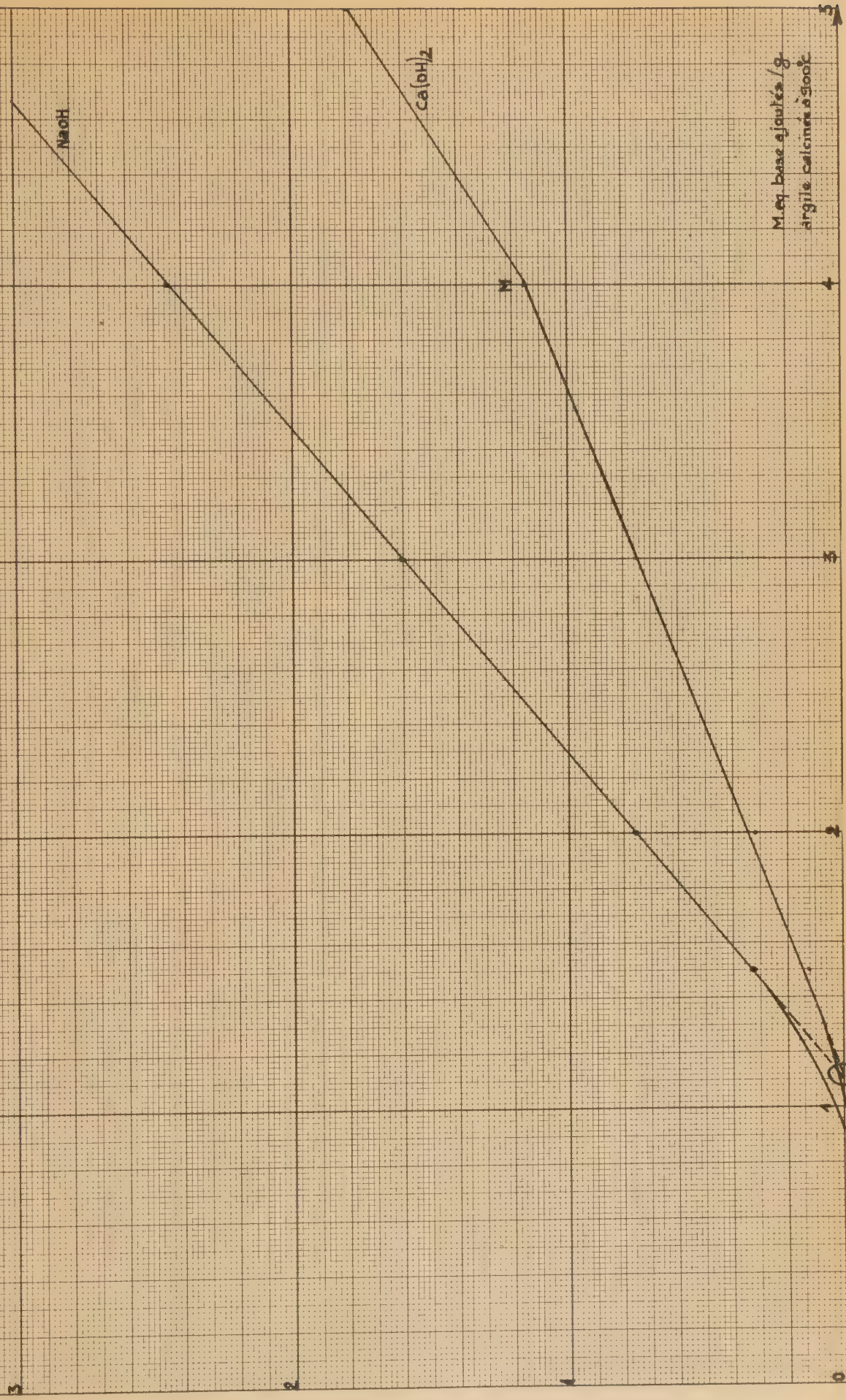
Générateur de
courant continu

Alimentation en
eau distillée et
cellule de contrôle
de résistivité



argile calcinée à 500°C

CEC DE LA M-H



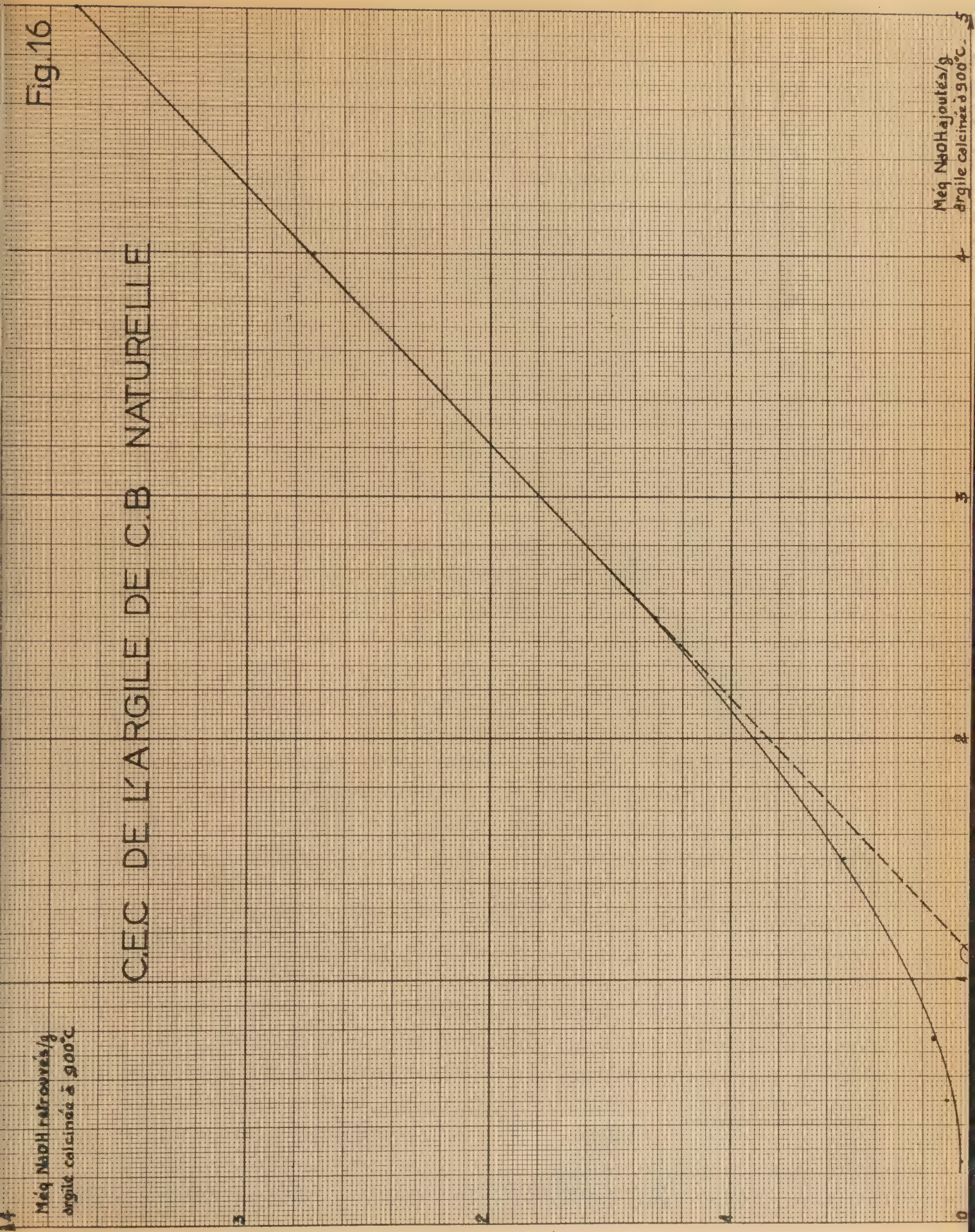
CEC

Fig. 16

CEC DE L'ARGILE DE C.B. NATURELLE

Meq NaOH retrouvés/g
argile calcinée à 900°C

Meq NaOH ajoutés/g
argile calcinée à 900°C



Méq NaOH retrouvés/g.
argile calcinée à 900°C.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE & PRESSION SUR LA CEC DE LA M-H

$\left\{ \begin{array}{l} 50^{\circ}\text{C. } 1\text{Kg/cm}^2 \\ 80^{\circ}\text{C. } 1\text{Kg/cm}^2 \\ 50^{\circ}\text{C. } 25\text{Kg/cm}^2 \\ 80^{\circ}\text{C. } 25\text{Kg/cm}^2 \\ 80^{\circ}\text{C. } 40\text{Kg/cm}^2 \end{array} \right.$

20°C - 1 Kg/cm²

Méq NaOH ajoutés/g.
argile calcinée à 900°C

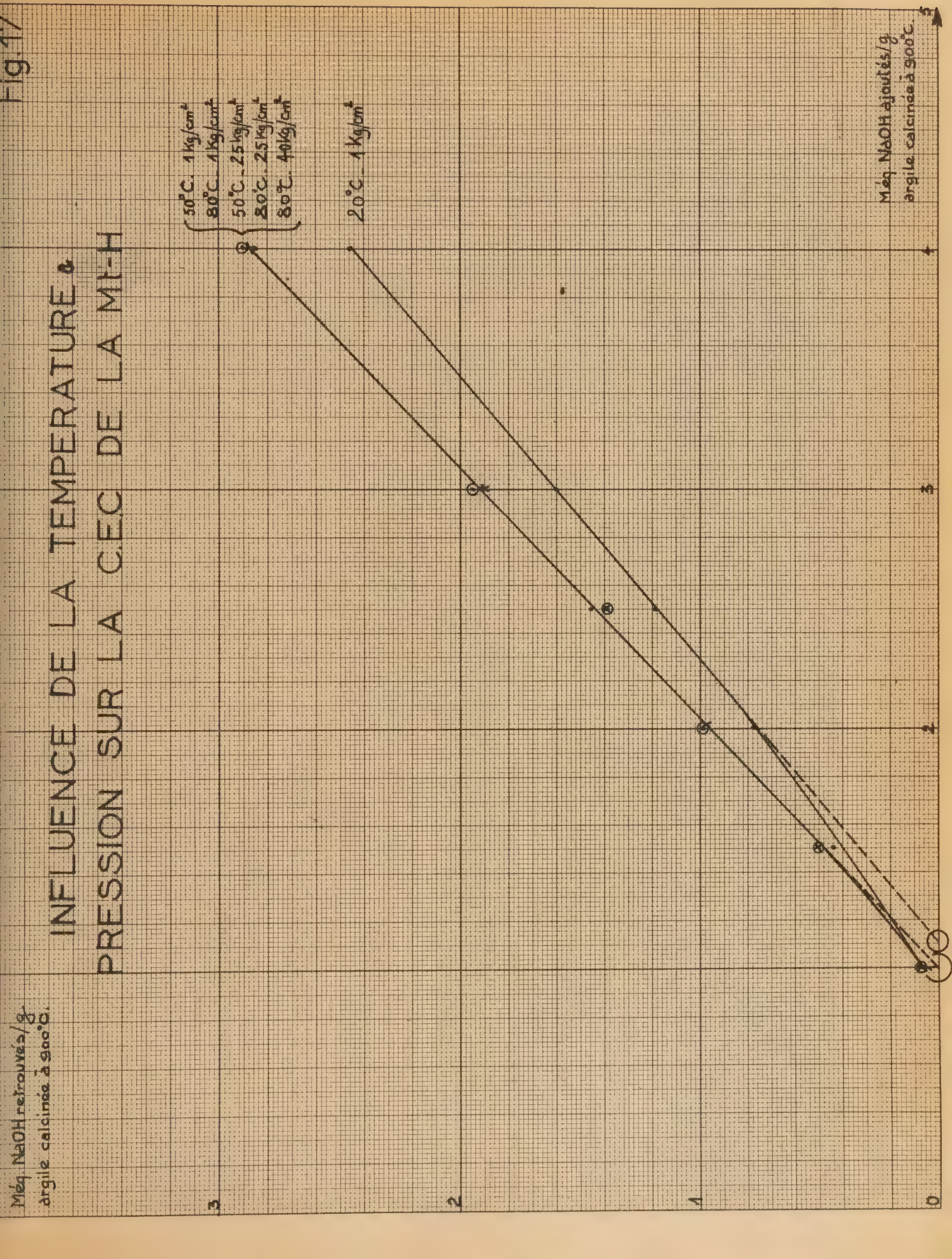


Fig. 17

argile calcinée
à 900°C

CAPACITE DE CAPTATION D'ANIONS DE LA ME-H

$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^+ \text{ de } \text{PO}_4\text{H}_3 \\ \text{Cl}^- \text{ de } \text{CH}_3\text{A} \\ \text{H}^+ \text{ de } \text{CH}_3 \\ \text{H}^+ \text{ de } \text{SO}_4\text{H}_2 \end{array} \right.$

Mes ajoutés / g
argile calcinée à 900°C

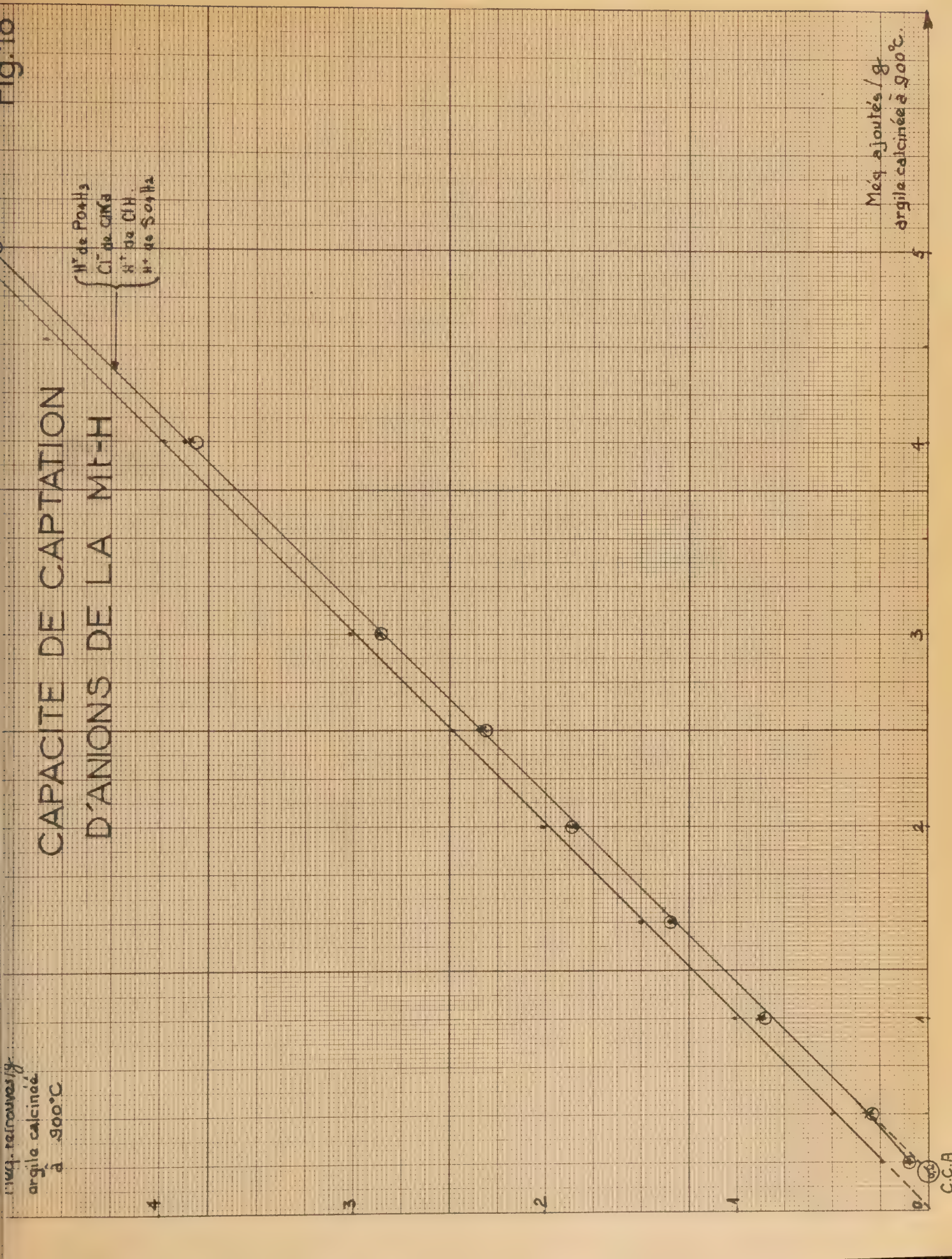


Fig. 10

CHAPITRE QUATRIEME

"LES INCIDENCES RHEOLOGIQUES DES REACTIONS D'ECHANGES
DANS LES SUSPENSIONS DE MONTMORILLONITE ET LEUR MECANISME"

A - ETAT ACTUEL DE LA QUESTION

I - MONTMORILLONITE SODIQUE ET MONTMORILLONITE CALCIQUE

Nous avons vu que la Montmorillonite calcique était la plus communément rencontrée à l'état naturel.

Ainsi, l'argile de CAMP-BERTEAU (MAROC) utilisée dans nos expérimentations est une Montmorillonite calcique.

L'influence de la nature du cation échangeable sur les propriétés des Montmorillonites est bien connue et mise à profit par les fabricants de bentonite.

Ils font subir à la Montmorillonite calcique une réaction de permutation ou d'échange avec le sodium du $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ pour obtenir une Montmorillonite mixte dont le pouvoir gonflant en milieu aqueux est supérieur à celui de la Montmorillonite calcique d'origine.

Mlle GLAESER (15) a montré que la Montmorillonite avait la possibilité de fixer l'eau de plusieurs façons. Elle s'est limitée à l'étude du gonflement inter-feuillet qui ne représente que quelques pour cent du pouvoir gonflant total.

Elle a étudié des Montmorillonites mixtes sodico-calciques spécialement préparées à partir de Montmorillonite Hydrogène par addition d'une quantité de Na^+ et Ca^{++} , toujours égale à la capacité d'échange de cation mais dans des proportions variables.

.../...

Les échantillons ont été séchés, broyés et placés dans des enceintes à humidité relative (H.R.) variable. (*) Lorsque l'équilibre d'hydratation est atteint (quelques semaines plus tard) les échantillons sont examinés par diffraction aux Rayons X pour la détermination des distances réticulaires.

Les conclusions de ces observations sont les suivantes :

1. - H.R. = 5%

La Montmorillonite sodique est complètement déshydratée ($\delta = 9,6 \text{ \AA}$)
La Montmorillonite calcique possède une couche moléculaire d'eau par feuillet. ($\delta = 12,2 \text{ \AA}$).

Les Montmorillonites mixtes, Na - Ca dont au maximum 30% de la capacité d'échange sont saturés par du Ca^{++} , sont également anhydres et semblables, au point de vue hydratation inter-feuillet, à la Montmorillonite sodique.

2. - H.R. = 30%

La Montmorillonite sodique a absorbé 1 couche moléculaire d'eau ($\delta = 12,7 \text{ \AA}$) alors que la Montmorillonite calcique se trouve à l'état d'hydrate à 2 couches d'eau ($\delta = 15,5 \text{ \AA}$).

Les Montmorillonites mixtes, Na - Ca, dont au maximum 30% de la capacité d'échange de cation sont saturés par du calcium, donnent des hydrates à une seule couche moléculaire d'eau comme la Montmorillonite sodique. ($\delta = 12,5 \text{ \AA}$)

Par contre lorsque le calcium représente plus de 40% de la capacité d'échange de cation la Montmorillonite mixte obtenue contient toujours deux molécules d'eau inter-feuillet comme la Montmorillonite calcique. ($\delta = 15,5 \text{ \AA}$)

L'on s'aperçoit que du point de vue "spacing" une Montmorillonite saturée à moins de 30% de Ca (et à plus de 70% de Na) se comporte comme une Montmorillonite sodique.

.../...

*) - L'humidité relative (H.R.) est définie par le rapport P/P_0 où P est la pression effective de la vapeur d'eau et P_0 sa pression saturante à la température de l'expérience.

II - PROBLEMES ETUDIES

Les Montmorillonites sodiques, obtenues par permutation ou activation au CO_2 Na, présentent des avantages certains, du point de vue du rendement (*), sur les Montmorillonites naturelles. Nous avons déjà dit que les fabricants de Montmorillonite améliorent, par ces réactions d'échange, les caractéristiques de leurs argiles. Au même titre, ces réactions nous intéressent de par leurs incidences sur les propriétés rhéologiques des boues.

En effet, à titre d'exemple, la rencontre au cours d'un forage d'un banc de gypse par une boue à base d'argile sodique donne lieu à une réaction de laquelle il résulte une Montmorillonite mixte, Na - Ca.

En corollaire d'importantes variations des propriétés rhéologiques de la suspension sont observées.

Le problème essentiel se ramène donc à l'étude de l'échange chimique et de ses incidences rhéologiques.

Nous distinguerons les suspensions de Montmorillonite dans lesquelles la quantité de cations ajoutée est inférieure ou égale à la capacité d'échange de cation de celles où elle est supérieure.

.../...

*) Le rendement est défini ainsi : c'est le nombre de mètres cubes de boue de viscosité 15 centipoises que peut donner 1 tonne d'argile dans des conditions opératoires normalisées.

B - MONTMORILLONITE A SATURATION EN CATIONS INFÉRIEURE
OU ÉGALE A LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE DE CATION

La Montmorillonite acide n'est pas utilisée pour la fabrication des boues de forage. On utilise ses dérivés sodiques ou calciques, mais dans le cadre d'une étude générale concernant les échanges, nous avons jugé utile d'étudier les propriétés des suspensions de Montmorillonite acide et de voir l'influence de divers électrolytes sur ces propriétés.

Nous avons utilisé les électrolytes les plus couramment employés ou rencontrés :

- Na OH
- Na Cl
- Na CO₃
- Ca (OH)₂
- Na OH et Ca (OH)₂
- Na Cl et Ca Cl₂

Le mode opératoire dans tous les cas est le suivant :

- préparation d'une suspension de Montmorillonite Hydrogène;
- addition de quantités croissantes d'électrolyte;
- agitation 30';
- abandon au repos 24H;
- mesure de la viscosité apparente des suspensions au viscosimètre à cylindre coaxiaux FANN.

.../...

I - INFLUENCE DE LA SOUDE (Fig. 19)

La réaction engendrée par l'addition de soude peut être schématisée comme suit :



Des quantités de soude de plus en plus importantes déplacent l'équilibre dans le sens 1.

La figure 19 (courbe a) montre quelles sont les incidences rhéologiques de cette réaction.

Quand on ajoute à la Montmorillonite Hydrogène une quantité de soude égale à la capacité d'échange de cation on obtient une Montmorillonite sodique dont la suspension a une viscosité apparente plus élevée que celle de la Montmorillonite Hydrogène d'origine.

VAN OLPHEN a montré qu'à concentrations égales deux suspensions de Montmorillonite Hydrogène et Montmorillonite Sodique ont un nombre de particules en suspensions très différent : il existe 1,5 fois plus de particules de Montmorillonite Hydrogène que de Montmorillonite Sodique. Ces faits peuvent, entr'autres, avoir une influence sur les différences de viscosité apparente relatées ci-dessus.

II - INFLUENCE DU CHLORURE DE SODIUM (Fig. 19)

L'addition de quantités croissantes de Na Cl provoque des variations de viscosité traduites sur la courbe b figure 19.

On constate essentiellement que la Montmorillonite Sodique obtenue, lorsqu'on a ajouté à la Montmorillonite Hydrogène une fois la valeur de la capacité d'échange de cation en Na Cl, confère à la suspension une viscosité supérieure à celle donnée par la Montmorillonite Sodique résultant de l'addition de Na OH. (courbe a)

III - INFLUENCE DU CARBONATE DE SODIUM (fig. 19 - Courbe c)

Son action est voisine de celle de la soude tout au long de l'addition bien que la suspension en fin d'addition ait une viscosité intermédiaire des deux cas précédemment étudiés.

.../...

Les trois courbes (a, b, c, figure 19) permettent de remarquer :

1. - que la viscosité d'une suspension de Montmorillonite 100% sodique est influencée par la nature de l'anion accompagnant le sodium lors de la réaction de formation.
2. - que pour une Montmorillonite 100% sodique, quel que soit l'anion associé, on n'observe jamais une additivité des viscosités. Les produits en présence, pour un stade donné de la réaction, ne correspondent probablement pas aux proportions des produits initiaux et finaux que l'on pourrait attendre.
3. - la réaction d'échange paraît nettement plus brutale et peut être différente dans le cas du Na Cl , qui dès 20% de l'addition totale, amène la suspension à une viscosité voisine de la viscosité finale. Dans le cas de $\text{CO}_3 \text{ Na}_2$ et Na OH on n'observe de variations qu'après 20% de l'addition et la présence d'un maximum à environ 60%.

IV - INFLUENCE DE LA CHAUX (Fig. 19)

La réaction totale donnerait lieu à l'obtention d'une Montmorillonite calcique. En réalité nous avons en équilibre :



En fait, nous pensons qu'il se forme une Montmorillonite mixte, H - Ca, dont la teneur en Hydrogène échangeable, diminue au fur et à mesure de l'addition de chaux. A concentrations égales, la viscosité des suspensions de Montmorillonite saturée par divers cations associés à l'anion OH et dont la somme représente la capacité d'échange de cation croît dans l'ordre : $\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{++} \rightarrow \text{Na}^+$

V - INFLUENCE DES CONCENTRATIONS RELATIVES EN CATIONS Na^+ et Ca^{++} , L'ANION ASSOCIÉ ÉTANT OH^- (Fig. 20)

Nous avons réalisé des suspensions de Montmorillonites mixtes sodico-calciques de la manière suivante :

On ajoute à des suspensions de Montmorillonite Hydrogène dans tous les cas une quantité de cations échangeables $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{++}$, sous forme de Na OH et Ca (OH)_2 , égale à la capacité d'échange de cation. Pour les points extrêmes on a ajouté, respectivement, de la soude et de la chaux uniquement, d'où l'obtention de suspensions de Montmorillonite Sodique et de Montmorillonite calcique. Pour les points intermédiaires, soude et chaux sont ajoutées en proportions variables. On doit donc attendre la formation de Montmorillonite mixte, Na - Ca.

.../...

La figure 20 montre qu'à concentration égale les suspensions de Montmorillonite sodique sont plus visqueuses que celles de Montmorillonite calcique.

Cette variation de viscosité se manifeste pour des teneurs en Ca^{++} et Na^+ respectivement de 80 et 20%. Ce résultat est à rapprocher des observations faites par Mlle GLAESER qui indique qu'une Montmorillonite sodique, dont le taux de substitution en Calcium est inférieur à 30%, se comporte, du point de vue de l'hydratation interfoliaire, comme une Montmorillonite sodique 100%.

La détermination dans une suspension de Montmorillonite Sodique du taux de substitution en Calcium nous paraît extrêmement importante. Elle renseigne sur la profondeur de l'échange chimique et sa connaissance, jointe aux observations des propriétés d'écoulement de la suspension, doit permettre de définir la relation viscosité - taux de substitution en Ca^{++} .

Ayant préparé des Montmorillonites mixtes, Na - Ca, nous les avons donc soumises à l'examen par les rayons X (*), afin de déterminer sur les suspensions le taux d'hydratation inter-feuillet moyen des Montmorillonites en fonction du cation échangeable.

La suspension directement déposée sur lame de verre horizontale est examinée par diffraction X. Toutes les minutes la lame est remplacée par une nouvelle (pour limiter la déshydratation) et le diagramme arrêté puis repris à la valeur de l'angle de diffraction au moment de l'arrêt.

Les diagrammes ainsi obtenus présentent une différenciation nette pour des teneurs en Ca^{++} échangeable comprises entre 0 et 40% et entre 40 et 100% de la capacité d'échange de cation. Il est difficile de préjuger selon MM. TRILLAT et LEGRAND (**) de la nature exacte des phénomènes qui donnent lieu à cette différenciation des diagrammes : diffusion centrale ou variation continue des distances réticulaires.

Néanmoins, ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Mlle GLAESER sur des Montmorillonites mixtes, séchées et soumises à l'hydratation en atmosphère à humidité contrôlée : elle avait également observé un changement dans le taux d'hydratation correspondant à une teneur de 30% de la capacité d'échange de cation en Ca^{++} échangeable.

.../...

*) Travail réalisé sous la direction de M. SAHORES, Chef du Service RX, C.R.P., S.N.P.M.
(*) M. TRILLAT Directeur du Laboratoire de RX du C.N.R.S. BELLEVUE
M. LEGRAND Directeur Adjoint du Laboratoire de RX du C.N.R.S. BELLEVUE.

En conclusion, il semble que le taux d'hydratation interfoliaire parait beaucoup plus influencé par la nature du cation échangeable que par les quantités d'eau environnant la Montmorillonite.

VI - INFLUENCE DES CONCENTRATIONS RELATIVES EN CATIONS Na^+ et Ca^{++} , L'ANION ASSOCIE ETANT Cl^- (fig. 20)

Le mode opératoire suivi est le même que celui décrit dans le paragraphe précédent mais on a utilisé des chlorures de sodium et calcium au lieu des hydroxydes.

La conclusion essentielle est que les viscosités des suspensions de Montmorillonite sodique ou Montmorillonite calcique obtenues à partir des Cl Na et $\text{Cl}_2 \text{Ca}$ sont supérieures à celles obtenues à partir de Na OH et Ca (OH)_2 .

Cette différence ne peut être attribuée qu'à l'influence différente des anions Cl^- et OH^- associés aux cations Na^+ et Ca^{++} .

Nous avons examiné l'influence, sur les propriétés rhéologiques des suspensions de Montmorillonite Hydrogène, de certains anions et cations couramment rencontrés dans la nature. Les modifications de viscosités observées semblent dépendre non seulement du cation mais également de l'anion mis en jeu. Il est bon toutefois d'insister sur le fait que toutes les déterminations ont été faites sans excès de cation échangeable, c'est-à-dire avec une force ionique du liquide intermicellaire théoriquement nulle mais en fait très faible à cause des réactions incomplètes ou des faibles dissociations.

C - MONTMORILLONITE A SATURATION EN CATION SUPERIEURE
A LA CAPACITE D'ECHANGE DE CATION

I - MONTMORILLONITE SODIQUE

1°) Préparation

A partir des suspensions de Montmorillonite Hydrogène la préparation des diverses montmorillonites sodiques, calciques, etc... se réalise en ajoutant à la Montmorillonite Hydrogène une quantité de soude ou de chaux correspondant à la capacité d'échange de cation. Après agitation on peut soumettre la suspension à l'évaporation pour obtenir le produit solide recherché.

Nous avons préparé ainsi des Montmorillonites sodiques, calciques ou mixtes sodico-calciques. Mais nos expérimentations se faisant directement sur des suspensions de Montmorillonite sodique nous n'avons généralement pas effectué le séchage indiqué ci-dessus.

2°) Examen au microscope électronique

Ces travaux ont été réalisés dans le laboratoire de Rayons X du C.N.R.S. de N. le Professeur TRILLAT à BELLEVUE.

a) Méthode d'examen

Préparation de la suspension :

On réalise une suspension de Montmorillonite Sodique dans l'eau de concentration égale à 0,5% environ. La dispersion est réalisée par agitation mécanique (du type Ultraturax : microturbine tournant à grande vitesse) ou par ultrasons (fréquence voisine de 25 Kilocycles).

Les ultrasons permettent une meilleure séparation des cristaux élémentaires des agrégats de particules.

Examen des répliques des cristaux :

Quelques gouttes de la suspension ainsi traitée sont placées sur une lame de verre et séchées à l'air. On effectue alors une réplique de cette préparation en la recouvrant par vaporisation sous vide d'un film de carbone avec ombrage simultané au platine réalisant ainsi un moulage fidèle de la surface des cristaux.

.../...

Après décollement de ce film on dissout les cristaux qui y adhèrent encore en le plaçant pendant quelques minutes dans une solution d'acide fluorhydrique. Après lavage à l'eau distillée la réplique est examinée au microscope électronique.

Examen par transmission directe au microscope électronique

Il suffit de déposer sur un film mince de parlodion une goutte d'une suspension diluée. Après séchage, les cristaux supportés par le film de parlodion très mince et très transparent aux électrons, sont examinés par transmission directe en microscopie et en microdiffraction électronique.

b - Résultats

L'aspect lamellaire des cristaux apparaît nettement sur la figure 21, obtenue par la méthode des répliques, sur des agrégats cristallins provenant d'une suspension agitée pendant 3 minutes au moyen de l'appareil ultraturax.

La méthode d'examen par transmission directe montre que les lamelles ont une structure interne fortement poreuse (figure 22).

Les pores observés ont une dimension de l'ordre de quelques dizaines d'Angstroms. Les contours des lamelles présentent souvent des formes géométriques régulières.

Les lamelles ont souvent tendance à se rouler pour former de véritables cylindres tubulaires analogues à ceux de la figure 23. La figure 21 montre les premiers stades de cet enroulement.

3°- Pouvoir de fixation d'anion de la Montmorillonite Sodique

On a traité des quantités constantes de Montmorillonite Sodique en suspension par des quantités croissantes d' HCl et H_2SO_4 .

Après une agitation de deux heures, l'échantillon est centrifugé et dans le filtrat on a recherché les anions Cl^- et $\text{SO}_4^{=}$.

Dans tous les cas nous avons exactement retrouvé les quantités d'anions ajoutées. Pour les concentrations étudiées et dans nos conditions expérimentales nous n'avons pas décelé d'adsorption d'anion Cl^- et $\text{SO}_4^{=}$ sur la Montmorillonite sodique.

.../...

	Quantité de soude ajoutée en nombre de CEC	Viscosité apparente (centipoises)	Viscosité plastique (centipoises)	Gel 10' (lbs/100/ft ²)
	0,0	6	6	2
	0,25	10	7	26
	0,5	11	8	33
Suspension de Mt Na (8%)	0,75	12,5	6	76
	1,0	14	8	76
	1,50	18	3	72
	2,0	18	4	60
	2,50	18	4	48

L'examen de ce tableau et la courbe (a) de la figure 24 montre que l'addition de soude provoque :

- une augmentation de la viscosité apparente,
- un développement important des "gels" dans la suspension,
- une faible variation de la viscosité plastique.

Nous ne pensons pas que l'on puisse attribuer à une réaction chimique les variations observées des propriétés rhéologiques. Parmi les phénomènes purement physiques pouvant intervenir dans ces modifications, on distinguera d'une part les phénomènes d'adsorption, d'autre part les phénomènes électrocinétiques.

Nous avons déjà noté lors de la détermination de la capacité d'échange de cation par la méthode HISSINK-GLAESER (Chapitre III - D) que lorsque la capacité d'échange de cation était saturée on ne retrouvait pas la quantité de soude ajoutée à la suspension : une partie de celle-ci disparaissait de la phase liquide par adsorption sur l'argile.

Nous avons voulu chiffrer cette adsorption, et voir comme elle variait avec la concentration en argile.

Pour cela nous avons ajouté des quantités croissantes de soude à une suspension de Montmorillonite Sodique suffisamment concentrée (7,872%) et après 24H. de contact nous avons dosé la soude retrouvée dans la phase liquide. Par dilutions successives, nous avons obtenu des suspensions à concentration en argile décroissantes sur lesquelles nous avons réalisé les mêmes dosages.

.../...

Le tableau suivant indique les résultats obtenus :

Concentration de la suspension en % (argile séchée à 900°C)	Quantité de Mt Na en g dans la suspen- sion.	Soude ajoutée moles 10^{-3}	Soude retrouvée moles 10^{-3}	Soude adsorbée moles 10^{-3}	Soude adsorbée moyenne en moles 10^{-3}
7,872	39,36	13,64 35,29 78,59	12,92 33,52 76,16	1,72 1,77 1,43	1,62
7,085	34,425	12,35 31,94 70,88	11,48 29,42 68,8	0,87 2,52 2,08	1,49
6,376	31,88	11,20 28,95 64	11,04 27,48 61,90	0,06 1,47 1,92	1,14
5,739	28,695	10,02 26,20 58,20	8,8 45,16 54,6	1,22 1,04 3,60	1,28
4,591	22,955	8,26 21,36 47,48	7,78 21,00 48,46	0 1,36 0,2	0,45
3,673	18,365	6,68 17,16 37,78	6,48 16,68 38,38	0,20 0,48 0,4	0,23
2,919	14,595	5,38 13,82 30,12	5,54 13,70 30,94	0 0,12 0	0,04
2,335	11,675	4,28 11,08 23,92	4,44 10,70 24,20	0 0,38 0	0,13

On peut conclure de ces essais que l'adsorption de la soude sur les argiles est un phénomène important.

L'étude de l'adsorption, en fonction de la concentration en soude nous a montré que celle-ci est proportionnelle à la concentration en base.

Ceci est illustré par la figure 25 où l'on s'aperçoit que les points obtenus déterminent un faisceau de droites. Celui-ci peut être représenté par la loi linéaire $\text{Na OH retrouvé} = K (\text{Na OH ajouté})$, K correspondant à une constante d'adsorption. Celle-ci dans le faisceau varie depuis 1 pour les adsorptions nulles (qui se manifestent aux faibles concentrations) jusqu'à 0,86 (pour les concentrations maximales étudiées).

La courbe représentative de l'adsorption en fonction de la concentration en argile (fig. 26) montre que l'adsorption est faible jusqu'à des concentrations de l'ordre de 4%, puis augmente brusquement. L'adsorption maximum représente environ 3,8% de la capacité d'échange de cation pour une concentration en argile de 8%.

Les effets de l'addition de soude sur une suspension de Montmorillonite sodique peuvent être attribués aux phénomènes d'adsorption physique et électrochimie. Nous avons évalué les premiers. Pour connaître la part qui peut être attribuée aux seconds, nous avons étudié un système dans lequel ils interviennent seuls.

b) - Na Cl

L'addition de chlorure de sodium à une suspension de Montmorillonite sodique (8%) provoque les modifications rhéologiques dont les valeurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous (figure 24 courbe b - Mesures après 24h. de repos des suspensions).

	Quantité de Cl Na ajoutée en nombre de C.E.C.	Viscosité apparente (cps)	Viscosité plastique (cps)
	0 C.E.C. en	-	5
	0,25 Cl Na	6	5
	1,0 "	7	6
Suspension de	1,5 "	8,5	6
Mt Na (8%) +	5 "	15	5
	10 "	16	5
	50 "	20	6
	60 "	20	6

.../...

On observe d'importantes modifications concernant la viscosité apparente, la viscosité plastique n'étant sensiblement pas affectée.

Le seul cation présent dans le système étant l'ion Na^+ , nous ne pouvons mettre en cause pour expliquer ces variations un phénomène chimique d'échange. Par ailleurs, nous avons vu précédemment, qu'il n'y avait pas de rétention d'anion chlorure sur la phase solide (Mt Na).

En conséquence, nous pensons qu'une explication de ce phénomène réside dans les modifications que subissent la double couche et le potentiel zéta avec les variations des forces ioniques.

c)- Discussion

Il semble donc que les deux phénomènes auxquels nous attribuons les variations observées de viscosité apparente, n'agissent pas dans les mêmes domaines de concentration.

L'examen des courbes de la figure 24 montre que les phénomènes de compression de la double couche n'interviennent pour modifier la viscosité qu'après une concentration chiffrée approximativement à 1 capacité d'échange de cation en Cl Na.

En admettant que les effets électrochimiques de la soude et du chlorure de sodium sont les mêmes, on peut déduire des courbes de la figure 22 l'influence de l'adsorption physique de la soude sur les propriétés rhéologiques de la suspension.

Comme on le voit, celle-ci joue un rôle important.

2°) Influence du cation Ca^{++} associé aux anions OH^- , Cl^- , et $\text{SO}_4^{=}$

La suspension de Montmorillonite Sodique correspond au produit technique dénommé "boue bentonitique".

Celle-ci en cours de forage se trouve fréquemment au contact d'ions calcium. Les phénomènes rhéologiques qui apparaissent alors sont bien connus des foreurs et sont en relation avec la réaction de permutation du Na^+ par le Ca^{++} .

Nous avons étudié cette réaction d'une manière plus détaillée en examinant successivement : le rôle des anions les plus couramment associés au calcium (Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, OH^-), les lois régissant les équilibres entre phase liquide et solide et le sens des variations imposées par des modifications de concentrations, enfin la part que l'on peut réserver aux phénomènes d'adsorption physique et électrocinétique.

.../...

Cette réaction d'échange avec les composés calciques - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , CaCl_2 peut se produire soit lors de la fabrication des boues dites "à la chaux", au "gypse" ou au "chlorure de calcium", soit lors de la rencontre de terrains calciques.

L'ion calcium peut donc intervenir comme additif ou contaminant.

- a) - La réaction de permutation $\text{Ca}^{++} \longrightarrow \text{Na}^+$ opérée avec OH^- associée à Ca^{++}

Nous avons utilisé une suspension de Montmorillonite Sodique préparée comme indiquée ci-dessus, à laquelle nous avons ajouté des quantités croissantes de chaux préalablement dosée.

Les suspensions ainsi obtenues sont soumises à une agitation violente de 30 minutes au moyen d'un agitateur à hélices, Hamilton Beach, puis abandonnées 18h. au repos, durée après laquelle nous avons estimé l'équilibre atteint.

Les suspensions sont à nouveau agitées et soumises aux mesures viscosimétriques avec le viscosimètre FANN. Ces mesures étant faites la suspension est récupérée, séparée en deux phases par centrifugation à 12.000 g dans une centrifugeuse à godets.

Dans la phase liquide nous dosons chimiquement le Sodium (méthode de Kahane) et le calcium (méthode au versénate).

Les résultats sont représentés graphiquement sur les figures 27, 28, 29, 30, 31 où sont exprimées des caractéristiques rhéologiques ou chimiques en fonction des quantités de chaux ajoutées.

- b) La réaction de permutation $\text{Ca}^{++} \longrightarrow \text{Na}^+$ opérée avec Cl^- et $\text{SO}_4^{=}$ associés à Ca^+

Nous avons opéré sur des suspensions de Montmorillonite Sodique préparées de la même façon que précédemment et dans lesquelles on ajoute du sulfate ou du chlorure de calcium en quantités croissantes.

La technique et le mode opératoire sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas de la chaux. Les résultats sont représentés graphiquement sur les figures 30 et 31.

.../...

C - DISCUSSION

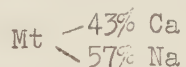
L'addition de faibles quantités d'ions calcium à une suspension de Montmorillonite Sodique détermine une augmentation brutale de la viscosité, "des gels" et de l'eau libre".

Pour les additions plus importantes de calcium, la viscosité décroît et se stabilise ensuite à une certaine valeur, qui dépend de la concentration initiale en Montmorillonite, mais qui est peu sensible à l'excès de calcium (dans le domaine des concentrations étudiées).

Entre ce palier et le point initial la viscosité passe par un maximum très accentué, M que l'on appelle "break-over".

Nous avons chiffré sur la figure 27 la position de ce maximum qui se situe à 1,25 fois la capacité d'échange de cation.

La figure 29 montre que l'espèce Montmorillonite obtenue en M comporte 43% de substitutions Calcium et 57% Sodium. Nous la représenterons ainsi :



La figure 27 donne également une idée de l'évolution du phénomène en fonction de la concentration initiale en Montmorillonite Sodique.

La valeur du maximum de viscosité M semble augmenter exponentiellement en fonction de la concentration en argile (fig. 28).

On observe par ailleurs sur la figure 30 que les viscosités des suspensions obtenues par additions de calcium sont moins importantes lorsque celui-ci est associé aux anions SO_4^- et Cl^- .

On observe cependant que quelle que soit la forme sous laquelle le calcium est ajouté le "break-over" se manifeste quand on a ajouté 1,25 fois la capacité d'échange de cation en Ca^{++} .

La figure 31 se rapporte aux mêmes expériences que la figure 30 mais l'ordre d'addition des produits n'est plus eau, bentonite, calcium, mais eau, calcium, bentonite.

Si l'on soumet à un même champ centrifuge les suspensions A, B, M, C, D, (figure 27) on observe une sédimentation plus rapide dans le cas de la suspension M, ce qui atteste de la présence de particules plus volumineuses.

.../...

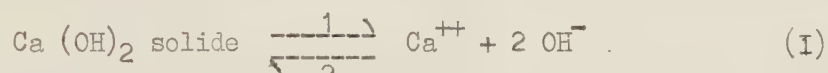
Un certain nombre de problèmes s'offrent à nous à la seule vue des courbes représentatives 27 - 28 - 29 - 30 - 31. Il semble tout d'abord judicieux de déterminer quelle est la nature du phénomène responsable de la brusque augmentation de viscosité qui se manifeste à 1,25 fois la capacité d'échange de cation.

Nous constatons que ce phénomène a lieu indépendamment de la concentration en Montmorillonite et de la nature de l'anion associé au Ca^{++} pour ne dépendre strictement que d'un paramètre chimique caractéristique de l'argile défini par :

$$\frac{\text{meq. Ca}^{++} \text{ ajouté}}{\text{meq. Na}^+ \text{ dans Mt Na}} = 1,25$$

La nature chimique du phénomène est donc indiscutable : elle réside dans l'établissement et le développement de deux équilibres.

D'une part, l'addition de chaux solide à une suspension aqueuse provoque l'apparition d'ions Ca^{++} et OH^- . Cette dissociation de la chaux donne lieu à un équilibre qui peut être représenté par l'équation suivante :



Ca (OH)_2 étant très peu soluble², nous pouvons considérer son produit de solubilité :

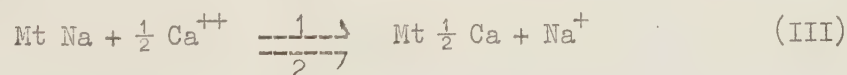
$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = K = \text{cte} \quad (\text{II})$$

relation dans laquelle :

$$[\text{Ca}^{++}] \text{ et } [\text{OH}^-] \quad \text{sont respectivement les concentrations en calcium et hydroxile de la phase aqueuse.}$$

K est le produit de solubilité (constant dans nos conditions).

L'apparition d'ions Ca^{++} dans la suspension de Montmorillonite sodique donne lieu à un deuxième équilibre que symbolise la réaction d'échange :



.../...

Le développement de cette réaction (III) dans le sens 1 appauvrit la phase aqueuse en ion Ca^{++} , d'où le développement de la réaction (I) dans le sens 1.

Cependant les anions OH^- provenant de la dissociation de la chaux n'entrent pas en jeu dans la réaction d'échange cationique ; leur concentration dans la phase aqueuse augmente et l'équation (II) nous montre qu'il en résulte une diminution de la concentration en ion Ca^{++} . La phase ionisée tend vers une composition bien définie en Na^+ , Ca^{++} et OH^- correspondant à l'état d'équilibre (III).

Les figures 27, 30, 31 sont caractérisées par la présence d'un maximum M "break-over".

Nous voudrions expliquer celui-ci dans le cadre d'un phénomène chimique et d'abord voir quel est le pourcentage de substitution $\text{Ca}^{++} \rightarrow \text{Na}^+$ dans la Montmorillonite en équilibre avec une solution contenant 1,25 capacité d'échange de cation en Ca^{++} .

Nous avons déterminé que c'est l'espèce $\text{Mt} \begin{smallmatrix} < 43\% & \text{Ca} \\ < 57\% & \text{Na} \end{smallmatrix}$ qui est créée au point M.

La courbe d'élimination du Sodium (fig. 29) montre que la réaction d'échange ne s'arrête pas au stade de la formation de cette espèce mais continue à évoluer rapidement jusqu'à :

$\text{Mt} \begin{smallmatrix} < 72\% & \text{Ca} \\ < 28\% & \text{Na} \end{smallmatrix}$ obtenue pour une addition d'environ 3 fois

la capacité d'échange de cation en calcium environ. Elle se stabilise ensuite et n'évolue pratiquement plus malgré l'addition complémentaire de 20 fois la valeur de la capacité d'échange de cation en Ca^{++} .

La comparaison des courbes de variations de viscosité (fig. 27) et d'élimination du sodium (fig. 29) met bien en évidence le fait qu'une espèce intermédiaire

en l'occurrence la $\text{Mt} \begin{smallmatrix} < 43\% & \text{Ca} \\ < 57\% & \text{Na} \end{smallmatrix}$ est responsable de ce maximum puisque

l'allure de la courbe d'élimination du sodium ne présente aucune discontinuité jusqu'à la formation d'une autre espèce à 72 - 75% de Ca qui paraît très stable.

Nous expliquerons donc par la formation d'espèces successives de Montmorillonite Sodico-calcique la discontinuité observée dans la courbe viscosimétrique et attribuerons à une de ces espèces

$\text{Mt} \begin{smallmatrix} < 43\% & \text{Ca} \\ < 57\% & \text{Na} \end{smallmatrix}$ des propriétés très spéciales. Une confirmation de

l'existence de ces espèces successives semble apportée par les courbes 30 et 31 montrant l'influence de l'ordre d'introduction des produits. On peut en effet penser qu'en mettant en contact de faibles quantités de Montmorillonite Sodique avec un très large excès de Ca^{++} (fig. 31)

.../...

c'est l'espèce à 75% de Ca^{++} et très stable qui va d'abord se former. La formation de l'espèce à 43% de Ca ne se produira que lorsque les concentrations en Ca^{++} seront nettement plus faibles. Par la suite il est même probable que la déficience en Ca^{++} sera cause de la formation de Montmorillonite Calcique d'un taux de substitution inférieur à 43%.

Globalement donc, on assiste à la formation non plus d'une seule espèce à 43% et douée de propriétés particulières mais de trois espèces, la plus importante en concentration étant vraisemblablement la plus stable : celle à 75% de substitution en Calcium.

Il en résulte un phénomène d'ensemble très minimisé par le simple fait que la concentration de l'espèce responsable des hautes viscosités est fortement diminuée par la formation prioritaire de l'espèce à haute concentration en Ca^{++} elle-même peu favorable à l'établissement de hautes viscosités.

Nous sommes alors amenés à considérer tout particulièrement cette espèce :

Mt $\begin{cases} 43\% \text{ Ca} \\ 57\% \text{ Na} \end{cases}$. Nous avons essayé de répondre à la question de savoir quel est le phénomène physique responsable de cette augmentation de viscosité. Nous pouvions penser à des phénomènes d'hydratation ou de floculation. Les résultats de centrifugation des suspensions A, B, M, C, D, et l'examen des valeurs de l'eau libre (fig. 27) démontrent nettement qu'il s'agit d'une floculation et vraisemblablement du type face-face. D'autres additions de chaux déterminent, avec la formation d'une espèce nouvelle plus riche en calcium, une peptisation de la suspension.

Nous avons constaté par ailleurs que les viscosités des suspensions de Montmorillonite évoluaient à des niveaux différents et que les maxima étaient exaltés dans le même sens suivant la nature de l'anion associé.

Il semble difficile d'invoquer, pour expliquer ce fait une raison chimique, la réaction de base étant un phénomène d'échange cationique indépendante dans son expression mathématique (loi d'action de masse généralisée) de la nature des anions présents dans la solution.

Par contre, nous avons montré que le véritable responsable du pic de viscosité était un phénomène de floculation. Et, nous avons vu que l'adsorption physique de ces sels pouvait être effective et jouer un rôle considérable au point de vue viscosité (adsorption de soude).

Ces deux faits, au même titre que le phénomène de peptisation se manifestant après le "break-over" pour l'espèce Montmorillonitique riche en calcium nous incitent à penser que les phénomènes électrochimiques, compression de la double-couche - et d'adsorption ont une importance marquée sur la valeur absolue des viscosités.

.../...

Nous avons cherché une confirmation de l'influence prépondérante des phénomènes électrochimiques et d'adsorption.

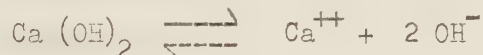
Effectivement, on peut se rendre compte en comparant les courbes des figures 20 (a) et 27 que la Mt $\begin{matrix} \swarrow 43\% \text{ Ca} \\ \searrow 57\% \text{ Na} \end{matrix}$ a un comportement très différent dans les deux cas étudiés. Or, les deux suspensions ne diffèrent que par leur force ionique qui est pratiquement nulle dans le cas de la figure 20 où la quantité de cations totale ajoutée est égale à la capacité d'échange de cation et beaucoup plus élevée dans le cas de la figure 27 où cette quantité est égale à 2,25 fois la capacité d'échange de cation.

L'espèce ionique étant la même il est facile de vérifier que la force ionique est responsable des hautes viscosités observées en M. Il suffit d'ailleurs d'abaisser par dialyse la force ionique d'une suspension de composition définie par le point M pour voir diminuer la viscosité jusqu'à la valeur définie par le point M₁ sur la courbe 20.

La sensibilité de l'espèce Mt $\begin{matrix} \swarrow 43\% \text{ Ca} \\ \searrow 57\% \text{ Na} \end{matrix}$ du point de vue floculation au phénomène de compression de la double couche la révèle par son incidence rhéologique ("break-over").

En conclusion, l'addition de chaux à une suspension de Montmorillonite Sodique déclenche l'apparition de quatre phénomènes successifs :

- Dissociation :



- Réaction d'échange cationique $\text{Ca}^{++} \longrightarrow \text{Na}^+$



- Adsorption physique de la soude et la chaux sur la micelle de Montmorillonite mixte formée à l'équilibre.

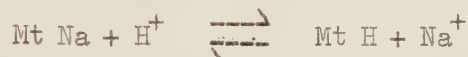
- Modification de la double couche des micelles et du potentiel zéta.

.../..

D/ ETUDE DES REACTIONS D'EQUILIBRE

Nous avons admis jusqu'ici implicitement que le déplacement des équilibres et les échanges ioniques de même que la formation des espèces montmorillonitiques intermédiaires étaient régis par une loi comparable à la loi d'action de masse. Nous nous sommes attachés dans ce chapitre à vérifier que le rapport des concentrations ioniques de la phase aqueuse était directement proportionnel au rapport des concentrations des diverses espèces dans la phase solide.

Nous pouvons représenter d'une façon très générale l'action d'un acide sur une Montmorillonite Sodique par l'équation :



dans laquelle la Montmorillonite se comporte exactement comme un composé ionique. Si l'on considère cette réaction équilibrée, on peut considérer le rapport :

$$\frac{[\text{Mt H}] \cdot [\text{Na}^+]}{[\text{Mt Na}] \cdot [\text{H}^+]} = K$$

que l'on peut exprimer ainsi :

$$\frac{[\text{Mt H}]}{[\text{Mt Na}]} = K \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Na}^+]}$$

dans laquelle $[\text{Mt H}]$: est la concentration en Mt H a l'équilibre

$[\text{Mt Na}]$	:	"		Mt Na	"
$[\text{H}^+]$	:	"		H^+	"
$[\text{Na}^+]$	:	"		Na^+	"

On remarque que le rapport du 1er membre de cette équation représente le taux d'avancement de la réaction dans la phase solide, tandis que le 2ème membre représente le taux d'enrichissement en acide de la phase liquide en équilibre avec la phase solide.

Dans ces conditions, K représente un facteur de proportionnalité entre le rapport des concentrations des espèces ioniques de la phase liquide et le rapport de transformation de la phase solide.

.../...

Nous avons voulu vérifier si ce nombre K était ou non un nombre constant comparable à la constante d'équilibre que l'on obtiendrait par application de la loi d'action de masse à un équilibre en phase homogène.

Vérification de la constante de K

a) Définition des concentrations

Les concentrations sont toujours exprimées en molécules-gramme par unité de volume. Aucune difficulté n'apparaît en ce qui concerne les définitions concernant les composés solubles dans la phase aqueuse.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne les composés insolubles. En effet, même si on les considère selon le même point de vue que les composés solubles une difficulté subsiste qui est l'indéfinition de la masse moléculaire des diverses Montmorillonites.

Ces Montmorillonites sont constituées par deux couches tétraédriques du Si superposées de part et d'autre d'une couche octaédrique d' Al^{+++} substituée de façon désordonnée, mais selon un taux statistiquement constant par du Mg^{++} et du Fe^{++} .

Ces trois couches successives sont continues et il paraît difficile d'isoler à priori un certain nombre de mailles du cristal pour les considérer comme la molécule-gramme. Les cassures du cristal ne se faisant pas suivant une loi connue on ne peut non plus considérer les particules comme des macromolécules.

La fraction active des argiles étant précisément conditionnée par les zones substituées - toujours accessibles à l'échange, à cause de la structure feuilletée de la Montmorillonite - il apparaît beaucoup plus logique d'un point de vue chimique d'utiliser ce taux statistiquement constant de substitution pour définir l'étalon-gramme de Montmorillonite.

Le taux de substitution définit la capacité d'échange de cation de l'argile ; il est évalué en meq.g pour 100g d'argile Hydrogène (calcinés à 900°C).

Nous adopterons donc pour définir ces concentrations le nombre de maille d'argile correspondant à un équivalent gramme de cation échangeable (ou de substitution) ce qui revient à définir la "molécule gramme" d'argile (ou "étalon gramme") comme la portion du réseau raccordée à un atome gramme de cation H^+ . On trouve pour les molécules gramme d'argile un poids variable avec leur capacité d'échange de cation.

.../...

Pour la Montmorillonite Hydrogène étudiée dont la capacité d'échange de cation est de 110 meq/100g de Montmorillonite Hydrogène le poids de la molécule-gramme est de :

$$\frac{100 \times 10^3}{110} = 909,09g$$

Le poids de radical Montmorillonite capable de fixer un atome gramme de cation échangeable est de :

$$909,09 - 1 = 908,09 \text{ grammes.}$$

Nous le désignerons sous le symbole Mt.

La "molécule-gramme" de Montmorillonite Sodique aura un poids de :

$$908,09 + 23 = 931,09 \text{ grammes.}$$

b) Méthode expérimentale

Nous écrivons la réaction type :



En solution se trouvent Na^+ et H^+ dans un rapport que l'on peut varier par addition de Na^+ au système. Ce rapport à l'équilibre est inconnu. Nous connaissons seulement la quantité de Na^+ ajoutée, et nous savons qu'initialement la concentration en H^+ était nulle.

Dès que la réaction a démarré, du Na^+ a été consommé, de l' H^+ a été libéré et le rapport $\frac{[H^+]}{[Na^+]}$ doit être déterminé, lorsque l'équilibre correspondant à une addition connue de Na^+ est atteint.

Nous avons déterminé sur la phase séparée de la phase solide après que l'équilibre ait été atteint, le Na^+ et l' H^+ par dosage chimique.

En phase solide, nous avons initialement Mt H pur à une concentration connue. La détermination de l'enrichissement en H^+ de la phase liquide correspond quantitativement à la formation de Mt Na. La différence avec la quantité initiale de Montmorillonite Hydrogène donne la quantité de Montmorillonite Hydrogène non transformée.

Le rapport des deux quantités $\frac{[Mt H]}{[Mt Na]}$ indique le taux d'avancement de la réaction pour un taux $\frac{[H^+]}{[Na^+]}$ déterminé.

Le seul dosage des ions de la phase liquide permet de calculer toutes les grandeurs dont nous avons besoin pour trouver la loi d'avancement de la réaction.

.../...

c) Mode opératoire

A des quantités égales de Montmorillonite en suspension nous avons ajouté des quantités croissantes de HCl et Na Cl.

Dans tous les cas, le volume total est ramené à une même valeur par addition d'eau. Lorsque la réaction est équilibrée (30' d'agitation et 2h de contact) l'on sépare par centrifugation les phases solides et liquides.

Dans cette dernière, on réalise les divers dosages de Cl^- et H^+ .

d) Présentation des résultats :

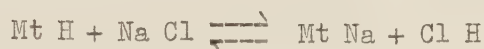
Nous avons étudié les réactions d'échange suivantes :



Les tableaux ci-après groupent les résultats obtenus.



Nombre de moles de Cl H ajoutées	Nombre de moles d'H ⁺ retrouvées à l'équilibre	Nombre de moles de Na ⁺ en solution à l'équilibre = [H ⁺] absorbé	Nombre de moles Mt H à l'équilibre	$\frac{[\text{Mt H}]}{[\text{Mt Na}]}$	$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Na}^+]}$
0,8. 10 ⁻³	0,108. 10 ⁻³	0,692. 10 ⁻³	0,167. 10 ⁻³	4,14	0,156
0,9	0,168	0,732	0,127	5,76	0,229
1,0	0,240	0,760	0,099	7,68	0,316
1,2	0,42	0,780	0,079	9,87	0,538
1,3	0,504	0,796	0,063	12,63	0,633
1,4	0,60	0,800	0,059	13,56	0,750
1,5	0,69	0,810	0,049	16,53	0,851
1,6	0,76	0,840	0,019	44,21	0,904
4,5	3,564				
5	4,056				
6	5,04				
7	6,012				



Nombre de moles de Cl Na ajoutées	Nombre de moles d'H ⁺ retrouvées à l'équilibre = Nombre de moles de Na ⁺ fixées à Mt = [Mt Na]	Nombre de moles de Na ⁺ en solution à l'équilibre	Nombre de moles de Mt H à l'é- quilibre.	$\frac{[\text{Mt H}]}{[\text{Mt Na}]}$	$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Na}^+]}$
0 . 10 ⁻³	0,036 . 10 ⁻³	0 . 10 ⁻³	0,844. 10 ⁻³		
0,2	0,060	0,140	0,820	13,667	0,4285
0,4	0,072	0,328	0,808	11,222	0,2195
0,8	0,108	0,692	0,772	7,148	0,1560
1,0	0,117	0,883	0,763	6,521	0,1325
1,2	0,120	1,080	0,760	6,333	0,1111
1,4	0,126	1,274	0,754	5,984	0,0989
1,6	0,135	1,465	0,745	5,518	0,0921
2,0	0,141	1,859	0,739	5,241	0,0758
2,4	0,150	2,250	0,730	4,866	0,0666
3,2	0,162	3,038	0,718	4,432	0,0533
4,0	0,168	3,832	0,712	4,238	0,0438

e) Interprétation

Les courbes représentatives (figure 32) des résultats contenus dans les tableaux ci-dessus appellent un certain nombre de remarques :

- 1°) Elles sont rectilignes. Il y a donc toujours proportionnalité entre le rapport des concentrations des espèces dans la phase solide et le rapport des concentrations des espèces ioniques de la phase liquide. Ceci justifie tout notre raisonnement antérieur directement basé sur cette hypothèse.
- 2°) Les courbes obtenues ont sensiblement la même pente, c'est-à-dire que nous pourrions représenter les deux réactions par la loi :

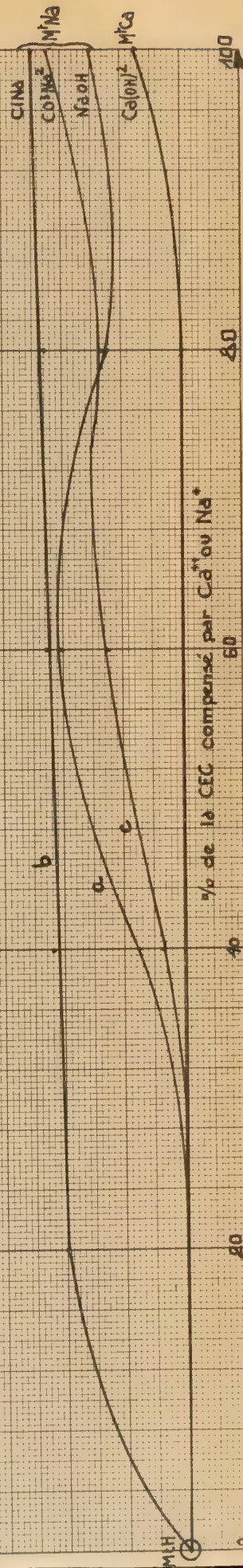
$$\frac{[Mt\ H]}{[Mt\ Na]} = K \frac{[H^+]}{[Na^+]}$$

K dans ces conditions est une constante indépendante des concentrations ioniques ou en produits solides.

La réaction conduite dans le sens de formation d'une Montmorillonite Sodique ou à l'inverse dans le sens de formation d'une Montmorillonite Hydrogène, - l'anion associé restant le même (Cl^-) - conduisant à un même état final, nous pouvons parler de réversibilité de la réaction, la même constante K s'appliquant aux deux équilibres.

INFLUENCE DU CATION ET DE L'ANION SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS DE MF-H

(Quantité de cations ajoutée $\leq$ CEC)



Va.cps

Fig.20

INFLUENCE DU CATION ET DE L'ANION SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS DE MF-H (Quantité de cations ajoutée = CEC)

40

20

MF-H

Cl⁻

OH⁻

η_1

b

a

MF-H

% CEC compensé par Na⁺

Figure 21

Montmorillonite sodique examinée au microscope électronique
(sur réplique carbone platine)

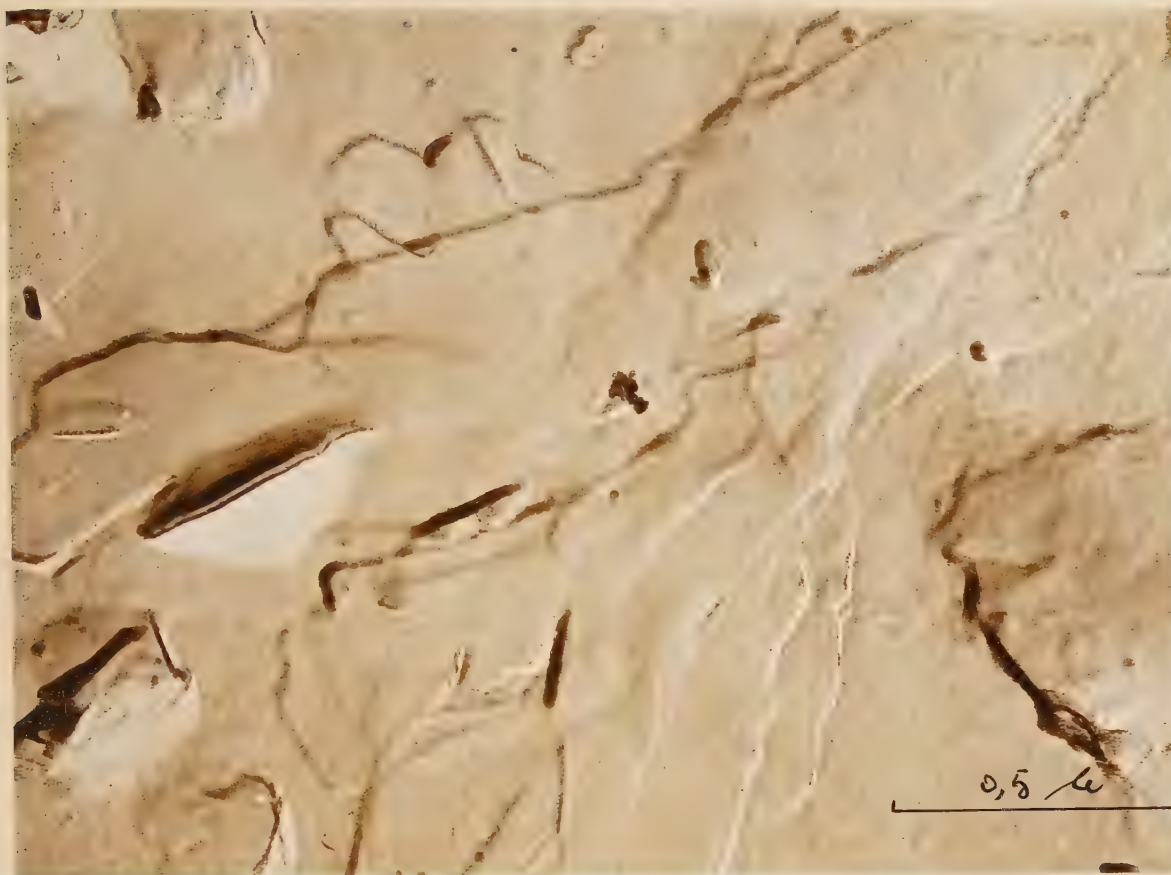


Figure 22

Montmorillonite sodique examinée au microscope électronique
(par transmission directe)

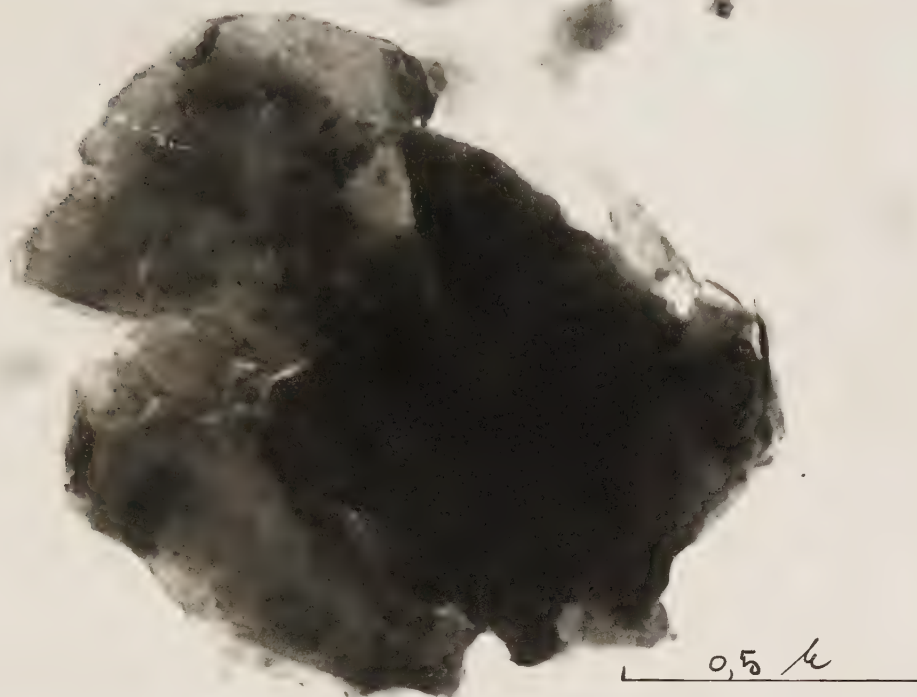


Figure 23

Montmorillonite sodique examinée au microscope électronique
(par transmission directe)



Sur réplique carbone plastique

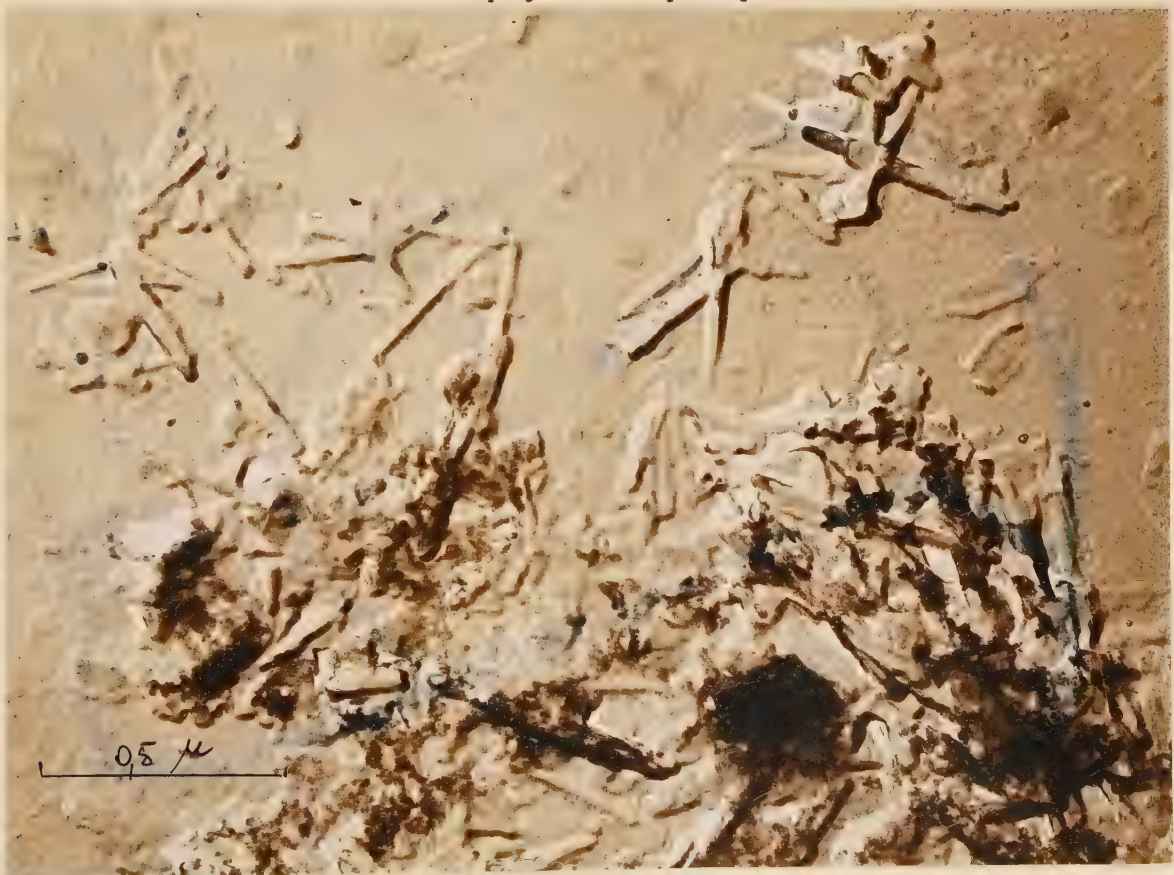


Fig. 24

η_a , cps

NaOH

INFLUENCE DE L'ADDITION DE NaOH
& ClNa A UNE SUSPENSION DE Mt - Na

ClNa

Nombre de C.E. Cl ou ajoutées
(NaOH)
(ClNa)

a

b

ME Na
8%

5

45

40

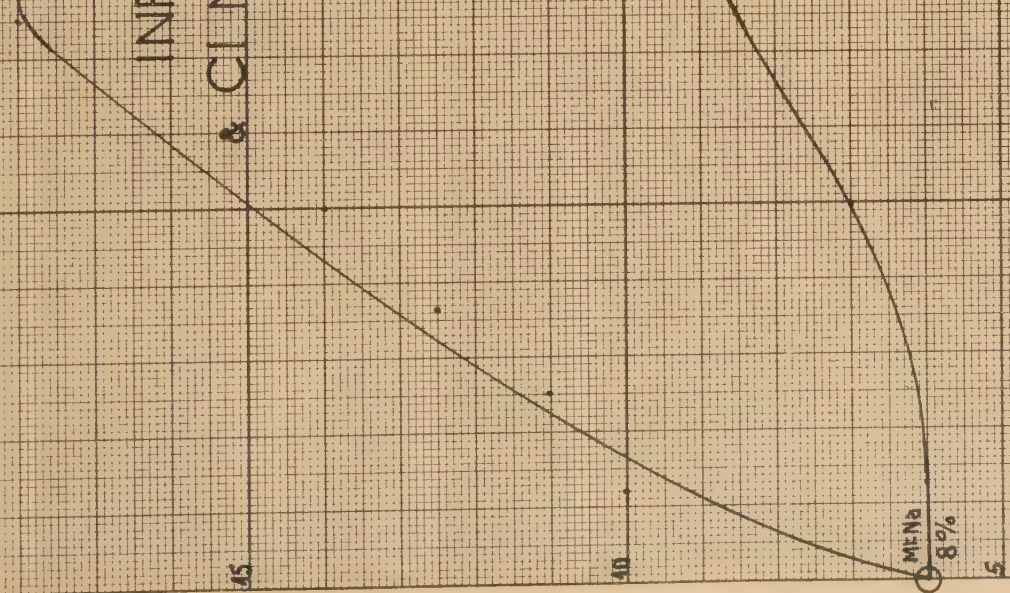
0

3

2

1

0



moles 10^{-3}

Fig 23

ADSORPTION DE NaOH SUR $Mt-Na$
POUR DES CONCENTRATIONS
DIFFERENTES EN
ARGILE

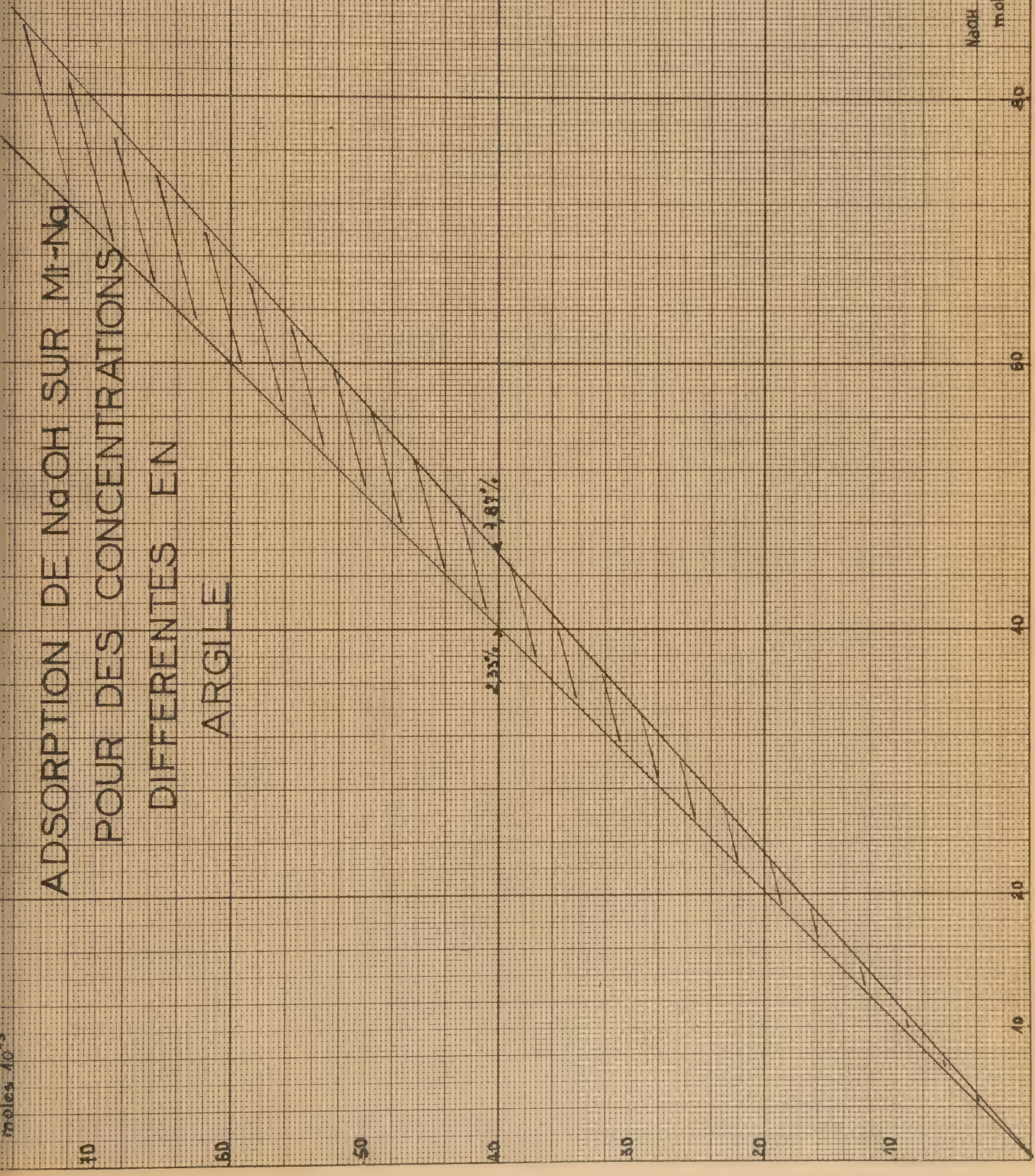
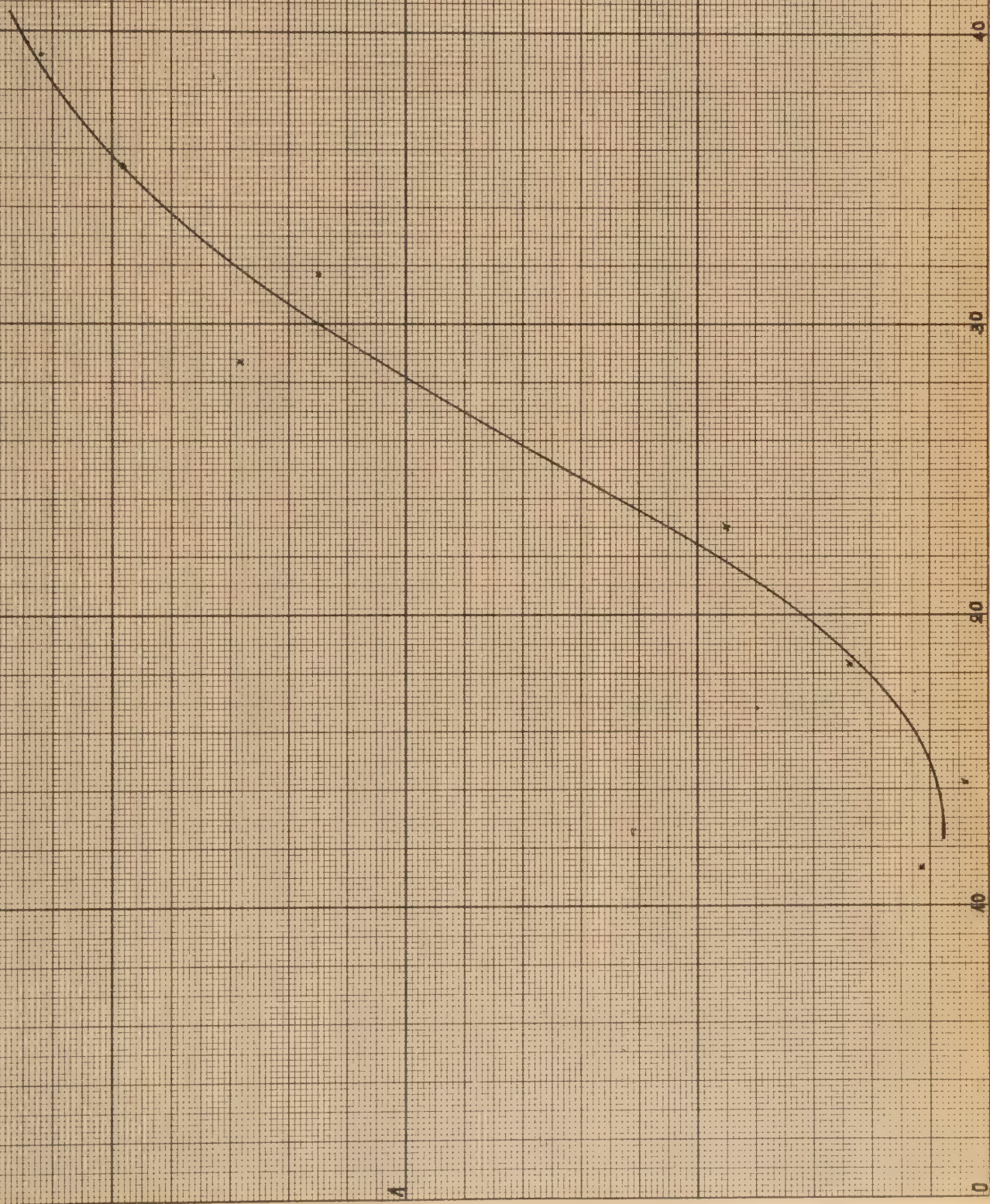


Fig.26

ADSORPTION DE SOUDE SUR LA Mt-Na

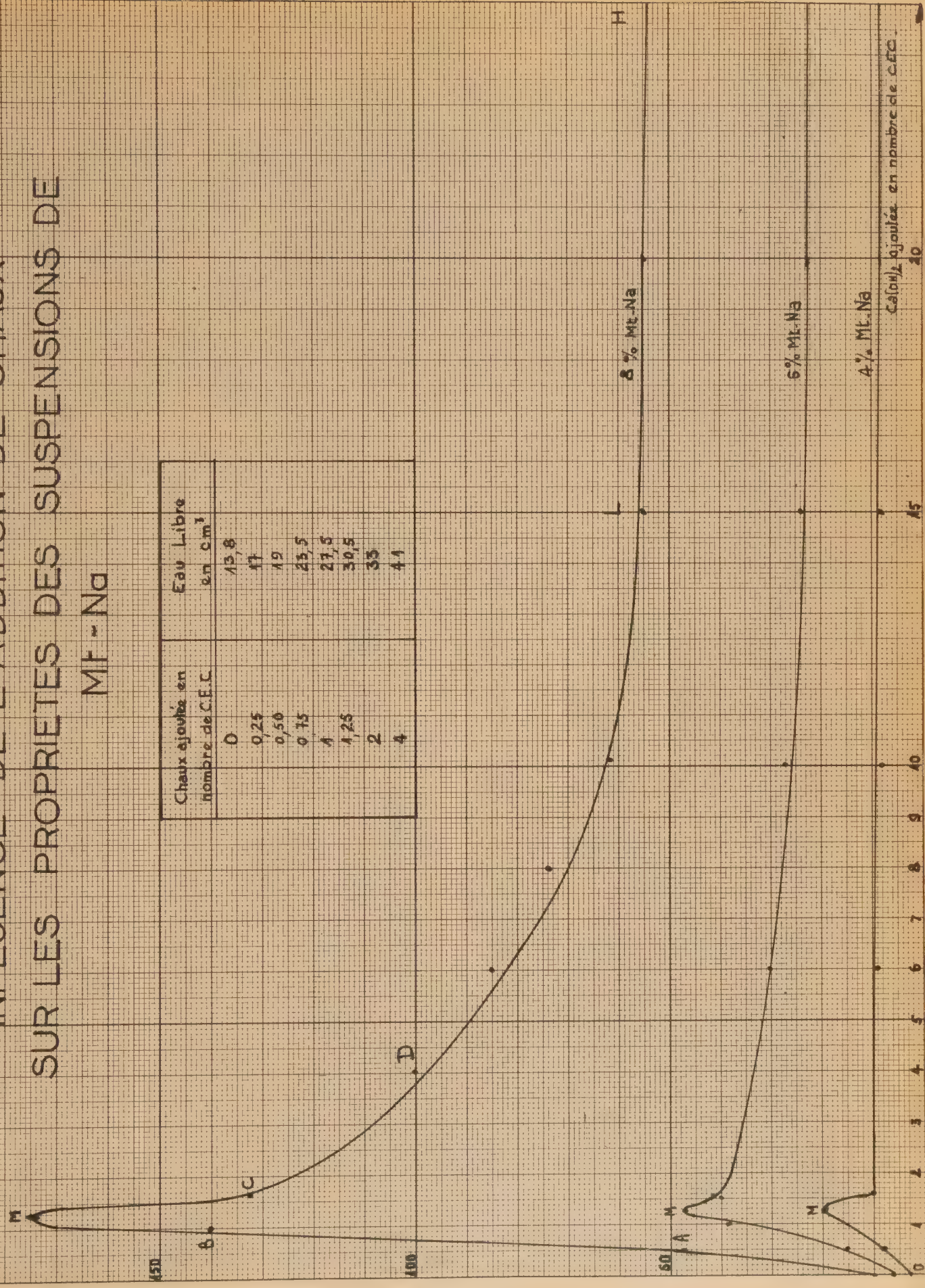
Soude adsorbée
moles 10^{-3}

Quantité de Mt-Na en g



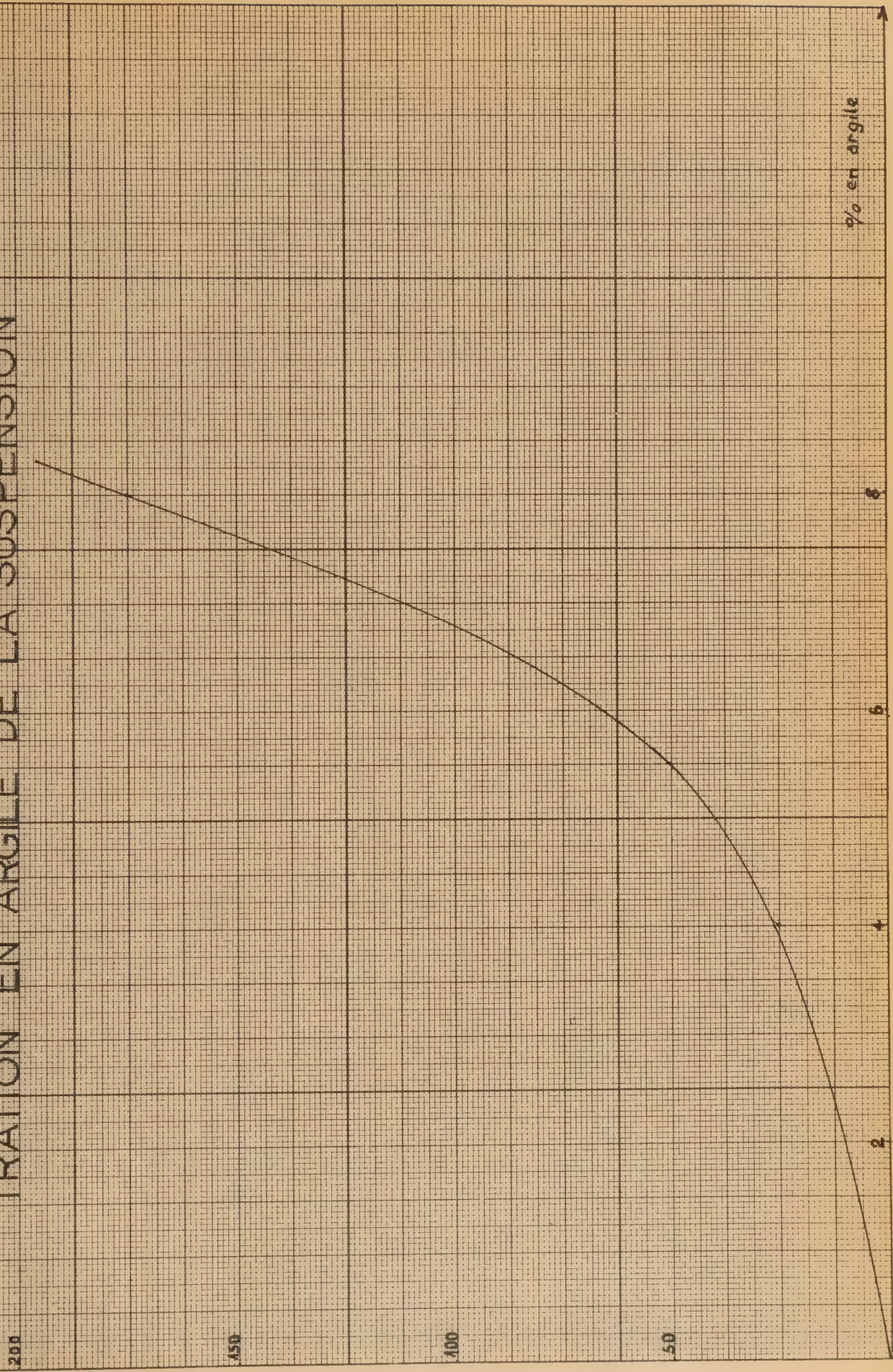
INFLUENCE DE L'ADDITION DE CHAUX SUR LES PROPRIETES DES SUSPENSIONS DE MF - Na

va.
cps

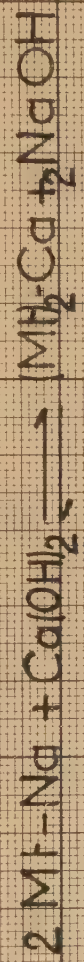


Calcaire ajoutée en nombre de C.F.C.

EVOLUTION DU MAXIMUM DE VISCOSITE "M" (BREAKOVER) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ARGILE DE LA SUSPENSION

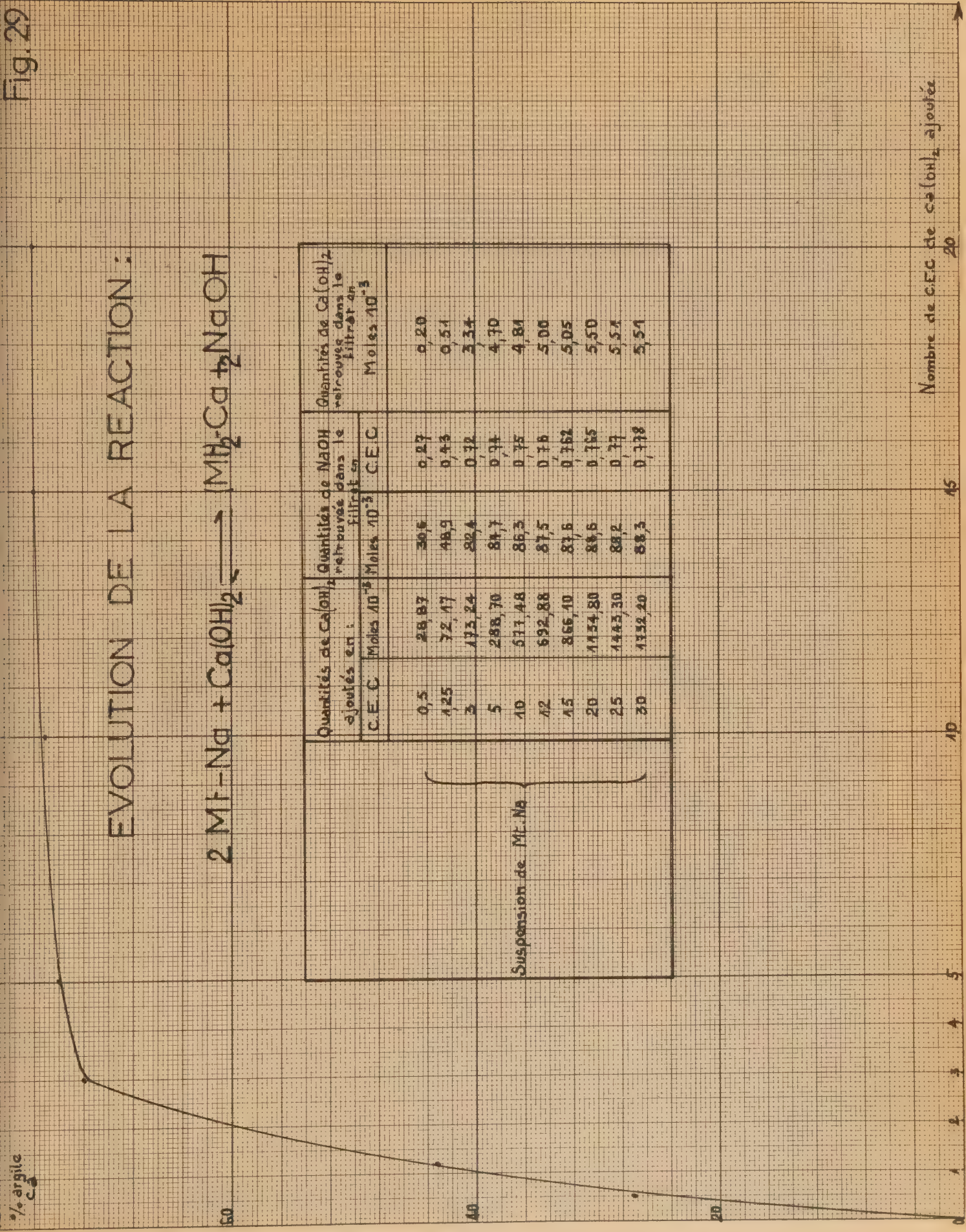


EVOLUTION DE LA REACTION :



Quantités de Ca(OH) ₂ ajoutées en :	Quantités de NaOH retrouvées dans le filtrat en		Quantités de Ca(OH) ₂ retrouvées dans le filtrat en Moles 10 ⁻³
	C.E.C	Moles 10 ⁻³	C.E.C
0,5	28,83	30,6	0,27
1,25	72,17	48,9	0,43
3	173,24	82,4	0,72
5	288,70	84,7	0,74
10	571,48	86,3	0,75
12	692,88	87,5	0,76
15	866,10	87,6	0,762
20	1134,80	88,6	0,765
25	1443,30	88,2	0,77
30	1732,20	88,3	0,778

Suspension de MF-Na



Nombre de C.E.C de Ca(OH)₂ ajoutée

45

10

5

4

3

2

1

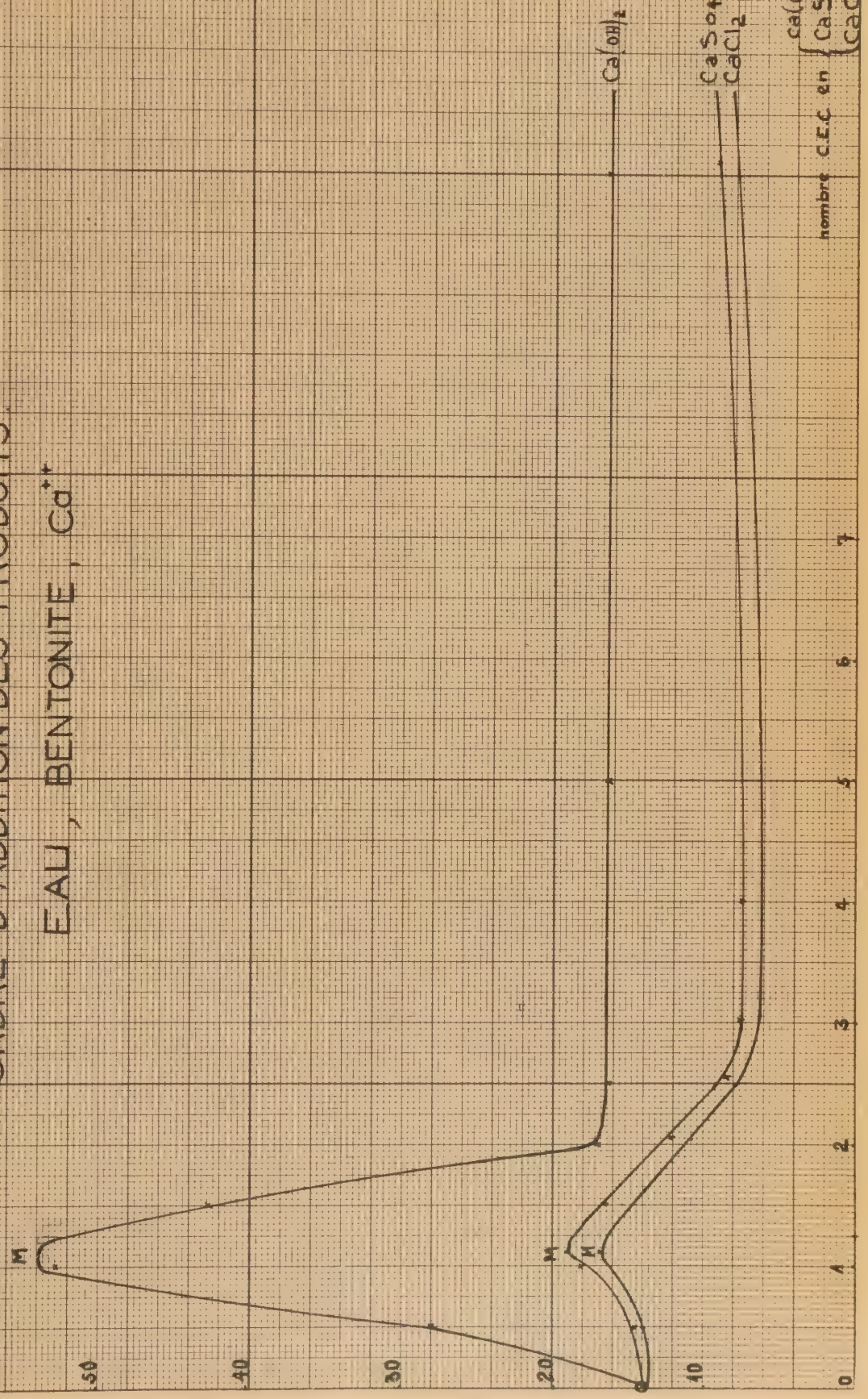
0

INFLUENCE DE L'ADDITION DE Ca(OH)_2 CaSO_4 , CaCl_2 SUR LES PROPRIETES DES SUSPENSIONS DE

MF-Na

ORDRE D'ADDITION DES PRODUITS :

EALU, BENTONITE, Ca^{++}



INFLUENCE DE L'ADDITION DE Ca(OH)_2
 CaSO_4 , CaCl_2 , SUR LES PROPRIETES
DES SUSPENSIONS DE

MF - Na

ORDRE D'ADDITION DES PRODUITS:

EAL, Ca^{++} , BENTONITE

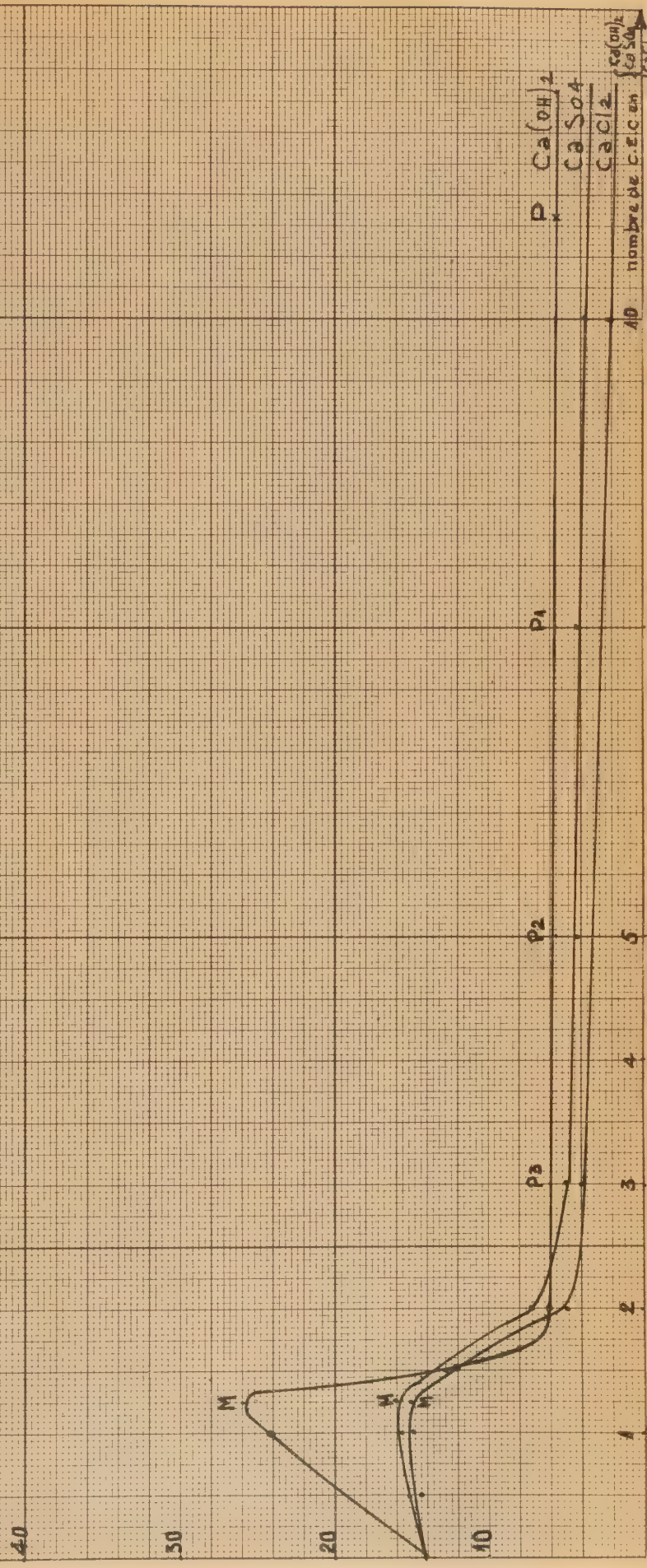
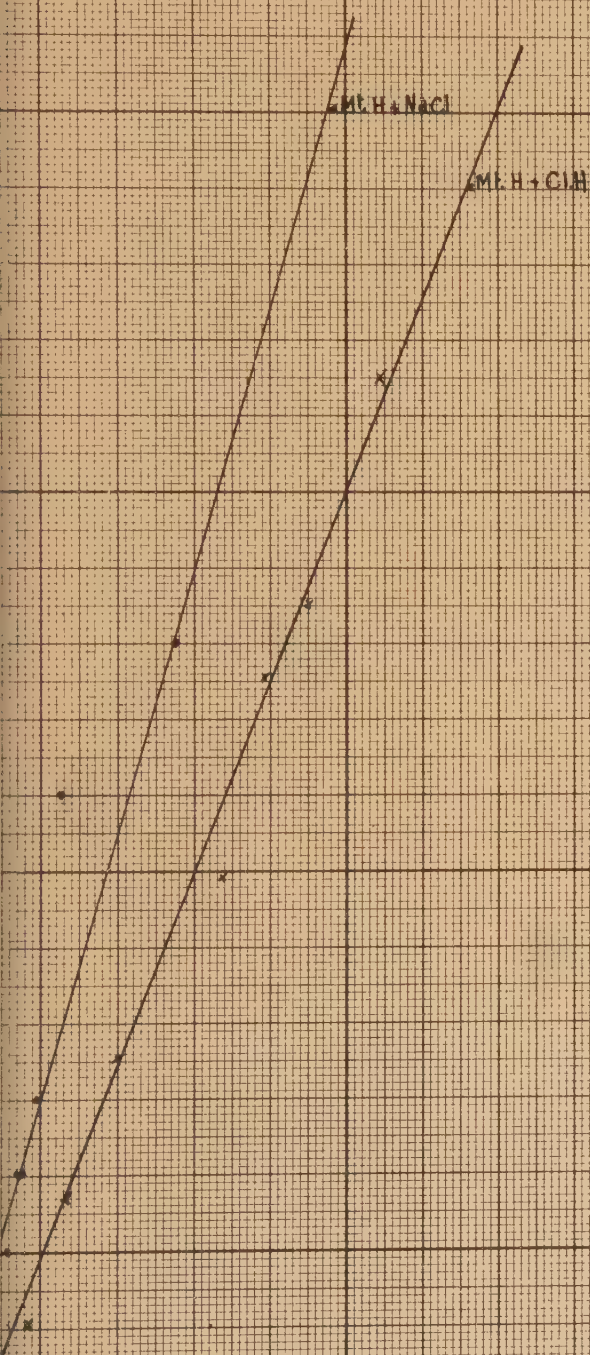


Fig. 32



CHAPITRE CINQUIEME

=====

- CHAMPS D'APPLICATIONS ET NOUVEAUX DOMAINES D'INVESTIGATIONS -

A/ CHAMPS D'APPLICATIONS

Les expérimentations réalisées précédemment ont montré la part importante détenue par les phénomènes d'échange chimique, d'adsorption physique et d'électrochimie.

Il ne paraît pas exagéré de dire que la connaissance de ceux-ci permettra d'expliciter et de mieux comprendre la majorité des problèmes pratiques qui peuvent être rencontrés.

Nous avons choisi l'un de ces problèmes à titre d'exemple ; nous allons en exposer les données avant de le discuter, sur la base des résultats obtenus précédemment.

1) Le problème des boues à basse et haute teneur en chaux

Il existe deux types de boue à la chaux, couramment utilisés : "boue à basse teneur en chaux" ou "low lime mud" et "boue à haute teneur en chaux" ou "high lime mud".

Comme leur nom l'indique chacune d'elles est essentiellement caractérisée par la concentration en chaux : on essaye d'obtenir ainsi une argile dont le taux de substitutions en calcium soit plus ou moins élevé. (Argile plus calcique dans le cas d'une "high lime mud" que dans une "low lime mud").

Nous allons voir que du point de vue de l'échange chimique le résultat obtenu en réalité n'est point celui recherché.

Bien qu'il n'existe pas de définition stricte et normalisée des domaines correspondant aux boues à basse et haute teneur en chaux, on peut ainsi les définir :

- boue à basse teneur en chaux : concentration en chaux $< 10\text{g/l}$
- boue à haute teneur en chaux : concentration en chaux $> 20\text{g/l}$

.../...

Nous avons choisi pour notre étude des types de boues dont les compositions sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Boue N°	Nature et quantité de produits ajoutés. en g/l d'eau		
	Bentonite	Chaux	Soude
1	28,84	-	-
2	28,84	5	-
3	28,84	5	0,45
4	28,84	5	1,8
5	28,84	30	-
6	28,84	30	6

Chacune des boues considérées peut être classée comparativement avec les définitions données ci-dessus.

Les boues 3 et 6 représentent le type moyen de "low lime mud" et "high lime mud".

a) Caractérisation du point de vue rhéologique et analytique de chaque type de boue.

Toutes les mesures réunies dans les tableaux ci-dessous ont été faites après 24 heures de vieillissement à température ambiante.

Caractéristiques rhéologiques

Boue N°	Composition	Viscosité apparente	Yield value	Gel
		en cps	lbs/100ft ²	0' 10'
1	Bentonite	14	20	17 - 40
2	1 + 5g/l chaux	20	30	14 - 16
3	1 + 0,45g/l soude	24	38	18 - 19
4	2 + 1,8g/l soude	30	50	25 - 25
5	1 + 30 g/l chaux	19	29	20 - 20
6	5 + 6 g/l soude	35	54	30 - 30

.../...

Caractéristiques analytiques

Boue n°	Pb	Pf	Ca ⁺⁺	Na ⁺
1	0,25	0,12	3,6	211
2	6,5	2,5	441,6	543
3	6,99	3,0	288	850
4	9,2	5,9	171,2	314
5	38	2,6	459,2	660
6	44	10,4	99,2	592

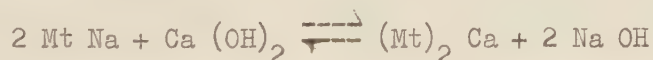
Pb correspond à l'alcalinité de 1 cm³ de suspension déterminée comme suit : 1 cm³ de suspension est additionné de 50 cm³ d'eau distillée. La quantité de SO₄ H₂, N/50, en cm³ nécessaire pour faire virer la phénol phtaleine définit la valeur Pb;

Pf correspond à l'alcalinité de 1 cm³ de phase liquide (filtrat) : nombre de cm³ de SO₄ H₂, N/50, nécessaire pour faire virer la solution contenant 1 cm³ de filtrat additionné de phénol phtaleine ;

Ca⁺⁺ et Na⁺ représentent respectivement les quantités de calcium et sodium présents dans la phase liquide en mg/litre.

b) Explication des propriétés rhéologiques et chimiques des deux types de boue

La réalisation de chacun des types de boues ci-dessus définis - à l'exception du n° 1 - donne lieu à une réaction d'échange qui peut être symbolisée par l'équation suivante :



Les quantités variables de chaux et de soude mises en jeu déterminent des équilibres également différents.

Nous avons vu que nous pouvions écrire pour un tel équilibre la relation suivante :

$$\frac{[\text{Mt Na}]^2 \cdot [\text{Ca}^{++}]}{[(\text{Mt})_2 \text{ Ca}] \cdot [\text{Na}]^2} = K$$

.../...

ou encore :

$$\frac{[Mt Na]^2}{[(Mt)_2 Ca]} = K \frac{[Na^+]^2}{[Ca^{++}]}$$

Cette équation montre que si l'on veut déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de $(Mt)_2 Ca$, il faudra augmenter la concentration en Ca^{++} du milieu. Autrement dit le rapport ionique $\frac{Na^+}{Ca^{++}}$ détermine le taux de conversion de l'argile-Na en argile-Ca.

Plus ce rapport ionique est faible plus le taux de $(Mt)_2 Ca$ est élevé.

Que se passe-t'il dans le cas des boues ci-dessus ?

Boue n°1 celle-ci est la suspension de référence ne donnant pas lieu à une réaction d'échange.

Boue n° 2 et 5 : les quantités différentes de Ca^{++} mises en jeu (5 g/l de $Ca (OH)_2$ dans n°2 et 30g/l dans n°5) déterminent 2 équilibres différents donc deux taux de $(Mt)_2 Ca$.

Si l'on utilise les résultats représentés sur la courbe de la figure 29 on constate que la quantité d'argile calcique obtenue dans le cas n°5 est un peu supérieure à celle obtenue dans le cas n°2 ce qui se traduit d'ailleurs par une augmentation du Na^+ libéré dans la phase aqueuse. (Tableau analytique ci-dessus).

Du point de vue viscosimétrique ces deux types de suspensions sont représentés par les points L et H de la figure 27. Les points L et H correspondent par définition et respectivement à des boues à basse et haute teneur en chaux.

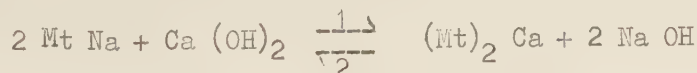
Signalons que dans ces cas outre l'échange chimique, l'adsorption physique de la chaux ajoutée et la soude libérée interviennent également.

Boue n° 3 et 6 : Le type n°3 représente la boue couramment utilisée sur chantier et dénommée "boue à basse teneur en chaux".

Elle s'obtient à partir du type n°2 auquel on ajoute de la soude de telle sorte que le rapport :

$$\frac{Pb}{Pf} \neq 2,5 - 3$$

Nous rappelons la réaction d'échange :



.../...

L'addition de soude à un tel équilibre a deux conséquences :

Cet équilibre se déplace dans le sens 2 à cause de l'augmentation du Na^+ en phase liquide et de son incidence sur le rapport ionique $\frac{[\text{Na}^+]^2}{[\text{Ca}^{++}]}$

Elle augmente la quantité d'ions OH^- dans la solution d'où il résulte une diminution de la solubilité de la chaux et précipitation d'une partie de celle-ci.

En effet, l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre :

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ solide $\rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + 2 \text{OH}^-$ permet d'écrire :

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = K$$

$[\text{Ca}^{++}]$ étant la concentration en Ca de la phase aqueuse
 $[\text{OH}^-]$ " " en OH^- " "

K étant le produit de solubilité (constant dans les conditions normales).

L'addition d'hydroxiles OH^- de Na OH à l'équilibre, provoque la disparition d'ion Ca^{++} de la phase aqueuse. On assiste à une précipitation de chaux.

En conclusion, l'addition de Na OH provoque :

- une augmentation de la concentration en Na^+
- une diminution de la concentration en Ca^{++}

Il en résulte que le rapport $\frac{[\text{Na}^+]^2}{[\text{Ca}^{++}]}$ augmente considérablement et que l'équilibre est déplacé vers la formation de Montmorillonite Sodique.

La diminution de concentration en chaux se traduit sur la courbe viscosimétrique par une élévation de la viscosité ; cette élévation peut être considérable si l'abaissement en Ca^{++} est assez grand pour que le système reviennent dans la zone du break-over.

On a observé effectivement des viscosités de :

- 20 cps pour le type de boue n°2
- 24 cps pour le type de boue n°3
- 19 cps pour le type de boue n°5
- 35 cps pour le type de boue n°6

.../...

La figure 33 (a) rend compte de la solubilité théorique de la chaux en fonction de la concentration en ion hydroxile ou soude du milieu. Nous avons également représenté la courbe d'équilibre (b) chaux-soude après 24h. de contact.

On peut voir sur cette figure qu'avec des teneurs en soude de l'ordre de 2 g/l, la solubilité de la chaux diminue environ de 50% et qu'avec 5g/l de soude elle devient très faible. (150 mg/l)

Dans ces conditions le rapport $\left[\frac{\text{Na}^+}{\text{Ca}^{++}} \right]^2$ devient très grand et l'équilibre se déplace dans le sens 2 vers la formation d'argile sodique.

Pour cette raison, la "boue à haute teneur en chaux" (n°6) contient en fait moins d'argile calcique que la "boue à basse teneur en chaux" (n°3)

En effet, nous avons pour le rapport $\left[\frac{\text{Na}^+}{\text{Ca}^{++}} \right]^2$ les deux valeurs :

- boue n° 3 = 0,189

- boue n° 6 = 0,268

Le rapport $\frac{[\text{Mt Na}]}{[(\text{Mt})_2\text{Ca}]}$ étant directement proportionnel à ces deux chiffres la proportion de $(\text{Mt})_2\text{Ca}$ est plus importante pour la boue n°3 que pour la boue n°6.

On peut alors se demander où réside l'intérêt des boues à haute teneur en chaux ?

Nous avons vu que ce n'était pas dans l'échange chimique. Une importante addition de soude venant après une addition de chaux peut, par le jeu des solubilités, en annuler ou presque, les effets.

L'adsorption physique peut justifier les propriétés particulières reconnues aux boues à haute teneur en chaux. En effet on ne sait pas quelles conséquences exactes peut avoir cette adsorption sur les potentiels zéta des particules et sur l'ensemble des phénomènes électrostatiques et d'hydratation.

En conclusion, l'étude des échanges met en évidence l'importance primordiale du rapport ionique $\frac{\text{Na}^+}{\text{Ca}^{++}}$ de la phase aqueuse. C'est en effet ce rapport qui définit les concentrations relatives des deux espèces.

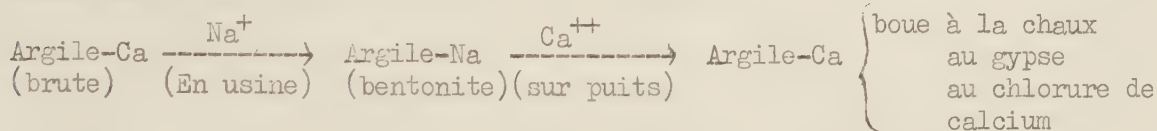
2) Autres problèmes :

Cette étude nous montre que lors de l'utilisation des types de boue calcique, à la chaux, au gypse, au chlorure de calcium, on réalise sur chantier une véritable permutation de l'argile sodique en argile calcique.

Or, l'argile sodique utilisée (bentonite) provient elle-même d'argile calcique naturelle qui a subi une réaction d'échange artificielle avec l'ion Na^+ .

.../...

Très schématiquement, ces opérations successives peuvent être représentées comme suit :



N'est-il pas alors remarquable de constater que l'espèce montmorillonitique finale, existant dans la boue, est beaucoup plus voisine de l'espèce brute naturelle que de la bentonite commerciale ?...

Et, du point de vue purement technique, il semble bien que les deux réactions inverses de permutation en usine et sur puits pourraient être évitées. Ceci revient à dire, que dans le cas de fabrication de boue "calcique" (à la chaux, au gypse, etc...), c'est-à-dire de suspensions dans lesquelles l'argile doit se trouver "calcifiée" au maximum, il est techniquement préférable d'utiliser comme colloïde minéral, une argile calcique plutôt que sodique.

Néanmoins, dans la majorité des cas, des considérations économiques et pratiques pourront justifier l'utilisation d'argile sodique.

Ce problème est très général.

C'est pour les mêmes raisons, concernant l'échange chimique, que l'addition de soude devrait à notre avis, être sinon totalement annulée, du moins réduite à un strict minimum qu'il convient de rechercher dans les boues dites "au gypse".

En effet, dans ce type de boue, l'utilisation de soude présente les deux inconvénients suivants :

- 1°) Elle provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de formation d'une argile sodique, ce qui est contraire au but recherché ;
- 2°) Les courbes de la figure 30 nous ont montré qu'à concentrations égales les suspensions de Montmorillonite Sodico-calciques étaient plus visqueuses en présence d'anion OH^- que d'anion $\text{SO}_4^{=}$.

B/ NOUVEAUX DOMAINES D'INVESTIGATIONS

Les problèmes concernant les boues de forage sont dominés par les réactions d'échange, les phénomènes d'adsorption physique et d'électrochimie. Il existe actuellement à la disposition des foreurs de nombreux types de boues.

- bentonitique
- sodique
- à basse teneur en chaux
- à haute teneur en chaux
- au Lignoclor
- au T8 (USA)
- au gypse
- à faible teneur en Cl_2 Ca
- à haute teneur en Cl_2 Ca
- etc...

Ceux-ci font partie du domaine pratique et nous avons montré par de simples études des phénomènes d'échange qu'ils peuvent être classés d'après la nature et le taux de conversion du radical montmorillonitique en suspension.

Cependant, nous ne connaissons pas d'une manière parfaite le comportement des diverses argiles que l'on peut rencontrer dans le sol (Montmorillonite, Illite, Kaolinite, etc...) au contact de phases aqueuses correspondant à ces diverses suspensions.

Nous savons cependant qu'une Montmorillonite comprimée puis soumise à l'hydratation peut développer des pressions de l'ordre de 200 Kg/cm² contribuant à expliquer ainsi certaines anomalies observées en cours de forage (120).

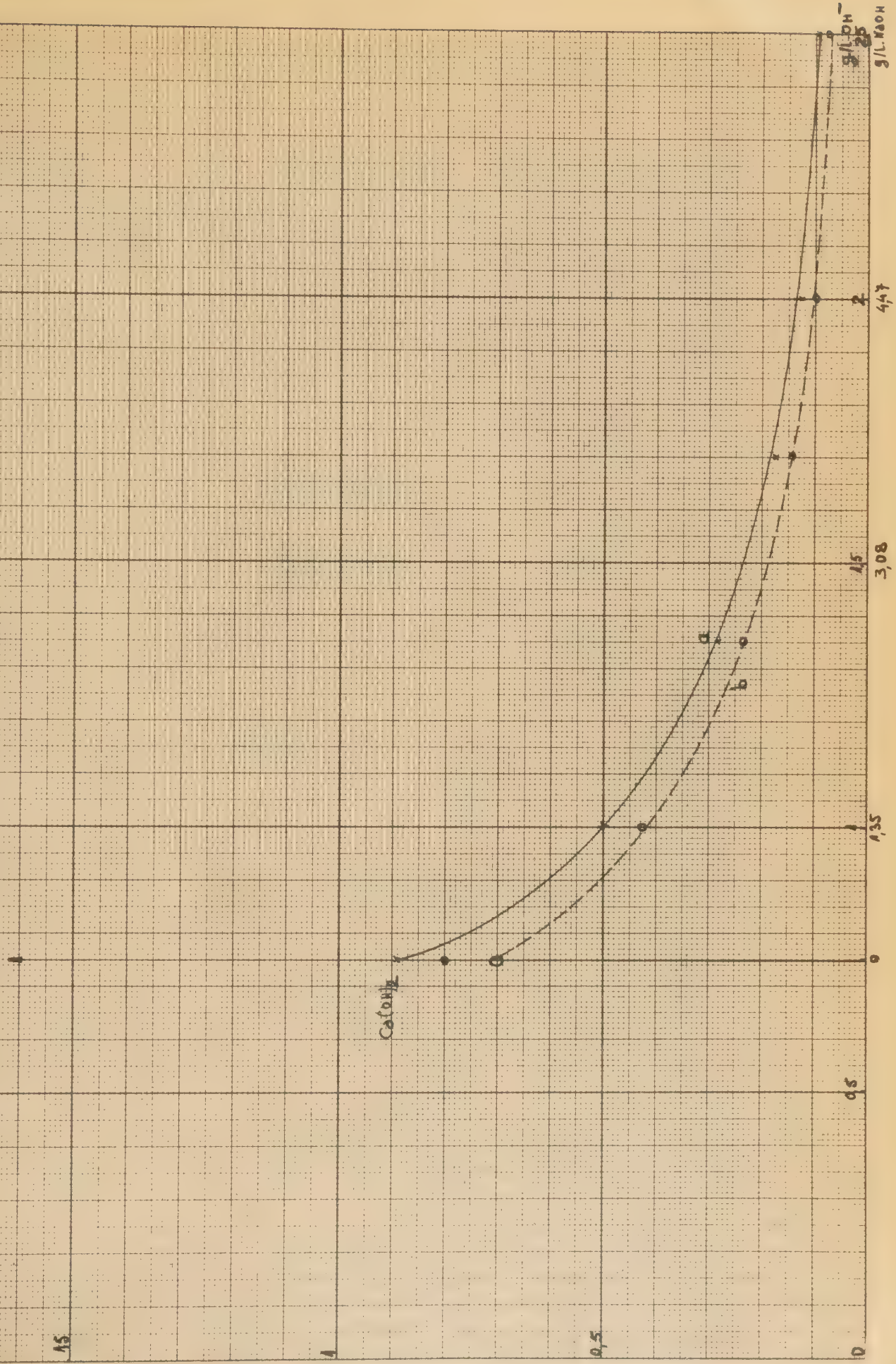
Il paraît donc logique et rationnel à la fois, d'envisager l'étude de l'incidence du développement de la réaction d'échange et de la force ionique du liquide intermicellaire sur le comportement physique des argiles (gonflement, floculation, etc...)

.../...

Ce travail permettrait de déterminer principalement :

1. S'il est utile de pousser la réaction d'échange jusqu'à obtenir de l'argile Calcique 100%, ou bien s'il y a un taux préférentiel $\frac{[Mt-Na]}{[(Mt)_2Ca]}$ pour lequel la suspension où l'argile a les meilleures propriétés. Dans cette éventualité le rapport correspondant $\frac{[Na^+]}{[Ca^{++}]}$ déterminerait une phase ionisée préférentielle, d'où le type de boue le plus adapté.
2. Quelle est l'influence de la nature de l'anion et en particulier de l'hydroxile OH^- .

SOLUBILITE DE LA CHAUX



CHAPITRE SIXIEME

CONCLUSIONS

La technique des boues de forage, qui a évolué essentiellement par empirisme, paraissait défier à son stade actuel et très avancé de développement, toute incursion scientifique ayant pour but d'expliquer le mécanisme des diverses réactions dont elle est le siège.

Les résultats exposés dans les précédents chapitres nous ont montré que les traitements chimiques et empiriques désignés un peu péjorativement "cuisine des boues" correspondent, en fait, à une application des principes très généraux qui régissent les suspensions.

Nous avons délibérément choisi un sujet de recherche fondamental à partir duquel de nombreux sujets annexes pouvaient être abordés, et nous avons pensé que l'étude primordiale à réaliser dans les boues de forage concerne l'échange et ses incidences rhéologiques.

La Montmorillonite, en effet, matériau de base pour la fabrication des boues n'est-elle pas essentiellement une échangeuse de cations, et la majorité des problèmes de contaminations ne sont-ils pas liés à cet échange chimique ?...

Un important travail bibliographique a été tout d'abord réalisé. Nous avons vu que la Montmorillonite est une argile à capacité d'échange de cations élevée, susceptible de réagir avec des solutions salines minérales, ou avec certains produits organiques, et capables de gonfler en présence d'eau dans des proportions importantes.

La Montmorillonite Hydrogène a fait l'objet de nos premières expérimentations parce qu'elle a servi de matériau de base pour la fabrication des diverses montmorillonites cationiques utilisées par la suite. Les diverses

méthodes de détermination de la capacité d'échange de cation ont été examinées ; l'étude de la capacité de captation d'anion a également été abordée et a confirmé, que dans certains cas, la Montmorillonite était capable de fixer à la fois un anion et un cation.

L'étude de l'échange chimique, nous a montré qu'il y a proportionnalité entre le taux des cations de la phase ionisée et le taux d'espèces montmorillonitiques correspondantes existant dans la phase solide. L'importance de ceci n'échappe à personne puisque c'est un moyen d'action sur un équilibre, pour en provoquer le déplacement dans le sens désiré. A titre d'exemple, nous comprenons maintenant pourquoi dans la plupart des cas, l'argile des "boues à basse teneur en chaux" sera plus calcique que celle des "boues à haute teneur en chaux" ; de même, l'influence de l'addition de soude dans une "boue au gypse" est-elle mieux comprise, et son usage dans ce type de boue devrait-il être limité et judicieux ?

A côté de l'échange de base, l'accent a été mis sur deux autres phénomènes très importants à savoir : l'adsorption physique et l'électrochimie qui jouent, à côté des réactions d'échange et simultanément, des rôles considérables de par leurs incidences rhéologiques.

Ainsi le phénomène bien connu de "break-over" peut-il être imputé à la fois à l'échange de cation et à la force ionique du milieu ?

Le présent travail n'a ni la prétention, ni le mérite de résoudre l'ensemble des problèmes se rapportant aux boues de forage.

La technique des boues est complexe. Les produits utilisés ne sont pas des corps purs mais des produits industriels. Ceux-ci peuvent être constitués non seulement par des colloïdes minéraux tels la montmorillonite, mais également par des colloïdes organiques, des substances ioniques ou inertes qui viennent compliquer les réactions dont les boues sont le siège.

Défricher, tel a été notre but ; et pour cela, nous avons commencé par le cas le plus simple : la suspension aqueuse de Montmorillonite, le problème devant se compliquer d'une manière progressive.

Nous avons cependant le plaisir d'apporter déjà une contribution à la connaissance de certains problèmes pratiques.

En outre, les domaines de recherches futures à partir des résultats exposés sont précisés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Recommended Practice Standard Field Procedure For Testing Drilling Fluids -A.P.I. - RP 29. (Fourth Edition, May 1957)
- 2 - THOMAS A. Facteurs colloïdaux dans les boues de forage - Thèse, Toulouse (1955).
- 3 - DERIDERE M. et ESNE A. - DUNOD, (1943), 2e éd.
- 4 - DAVIS C.W. et VACHER H.C. - Technical paper, n° 438, U.S. Bureau Mines, Washington, (1928).
- 5 - FRYLANDER J.H. - Rev. prod. chim. et Act. SC., (1929), 32, 325.
- 6 - ALLEN V.T. - Econ. Geol., (1946), 41, 124.
- 7 - EDELMAN C.H. - Verre Silic. Ind. Belg., (1947), 12, 3.
- 8 - LAPPARENT J. de - Ann. Office Nat. Comb. liquides., (1936), n° 5, 863
- 9 - Tech. Appl. Petrol. Fr., (1947), 22, 456.
- 10 - KNIGHT W.C. - Eng. and Mines journ., (1897), 63, 600.
- 11 - BOUTARIC A. et FABRY S. - Bull. Soc. Chim. Biol., (1945), 27, 621.
- 12 - FERRUCHE L. - Nature., (1946), n° 3118, 246.
- 13 - SULLIVAN J.D. - Trans. Electrochem. Soc., (1939), 75, 71.
- 14 - BOTTINI O. - KOLLOID Z., (1937), 80, 56.
- 15 - GLAESER R. - Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables - Thèse, Paris (1953).
- 16 - Rev. Prod. Chim. et Act. Sc., (1946), n° 5-6, 37.
- 17 - GIRARDET L.F. - Conférence Ass. Techn. Fonderie., 21 Mai 1943.
- 18 - ENDELL K., FENDUIS H., et HOFMANN U. - Ber. Dtsch. Keram. Ges. (1934) 15, 595.
- 19 - ALEXANDER C.C., CASSIL C.C., DEAN F.P., NEWCOMER E.J. - J. Econ. Entomot. USA., (1944), 37, 610.
- 20 - HARWOOD P.D. et GUTHRIE J.E. - J. Parasitol., (1944), 30, 143.
- 21 - MALVEZIN P. - Xe Congrès Chimie et Industrie, (1931), 799.
- 22 - MALQUORI A. et BORZINI G. - Ricerca Sc. et Progr. Techn., (1942), 459.
- 23 - RIBEREAU - GAYON J. - Rev. Vitic. (1947), 93, 237.
- 24 - CHARRIN V. - Peint. Pigm. Vern., (1946), 22, 161.
- 25 - MEUNIER P. et VINET A. - Bull. Soc. Chim. Biol., (1943), 25, 327.
- 26 - LARocca J. et BURIAGE H.M. - J. Amer. Pharm. Assoc. Scient. Ed., (1945), 34, 302.

- 27 - ROMANZI C.A. - Ig. mod. Ital., (1947), 40, 39.
- 28 - CLAY MINERAL BULLETIN, issued by the clay Minerals group of the mineralogical Soc. G-B., Août 1948, n° 2.
- 29 - MAC EWAN D.M.C. - Nature, London., (1948), 162, 195.
- 30 - BROUGHTON G. - J. Physic. Chem., (1940), 44, 180.
- 31 - DELLEMER L. - Contribution à l'étude de l'action des argiles spéciales dans la production des huiles minérales suraffinées, Thèse, Lille, (1934).
- 32 - AXON A. - Pharm. J., (1946), vol. 103, 4ème série 157, 377.
- 33 - DEXTER J. - Canad. Pharm. J., (1948), 81, 316.
- 34 - DOLIQUE R. - Soc. Pharm. Montpellier, (1943), 60.
- 35 - PAPIN - Bull. Groupe. Fr. des Argiles, (1956), Tome VII. Nouv. Série n°2, 1.
- 36 - HOFMANN U. - KOLLOID Z., (1934), 69, 351.
- 37 - HOFMANN U., ENDELL K., et WILM D. - Z. Krist., (1933), 36, 340.
- 38 - HOFMANN U., ENDELL K., et WILM D. - Angew. Chem., (1934), 47, 539.
- 39 - ENDELL K., HOFMANN U., et WILM D. - Ber. Dtsch. Keram. Ges., (1933), 14, 407.
- 40 - NAGELSCHMIDT G. - Z. Krist., (1936), 93, 481.
- 41 - NAGELSCHMIDT G. - Miner. Mag., (1938), 25, 140.
- 42 - MATHIEU - SICAUD A., MERING J., et PERRIN - BONNET I. - Bull. Soc. Min. et Cristal., (1951), LXXIV, 439.
- 43 - GRIM R.E. - J. Geol., (1942), 50, 225.
- 44 - HAUSER E.A. - Chemical Review. (1945), 37, 287.
- 45 - GRUNER J.W. - Amer. Miner., (1935), 20, 475.
- 46 - MÄGDEFRAU E. et HOFMANN U. - E. Krist., (1937), 98, 299.
- 47 - EDELMAN C.H. et FAVEJEE J.C.L. - Z. Krist., (1940), 102, 417.
- 48 - EDELMAN C.H. et FAVEJEE J. Ch. L. - Z. Krist., (1940), 102, 431.
- 49 - EDELMAN C.H. - Verre et Silicate Indus., (1947), 12, n°6, 1.
- 50 - Fourth Intern. Congress of Soils Sc. AMSTERDAM (1950), Vol 4, 51.
- 51 - BERGER G. - Chem. Weekblad, (1941), 38, 42.
- 52 - GLIESER R. - Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse, Paris (1953), page 113.
- 53 - BROWN G., GREEN-KELLEY R., et NORRISH K. - Nature, (1952), 169, 4305, 756.
- 54 - HOFMANN U., ENDELL K., et BILKE W. - Z. Elektrochem., (1935), 41, 469.
- 55 - BLOCH J.H. Sur quelques propriétés chimiques et physiques de la montmorillonite. Nancy, Thèse, (1950).

- 56 - CAILLIÈRE S. et HENIN S. - Ann. Agron., (1947), 50.
- 57 - PERREROT H., CHEYLAND E., FLEURY-LARSONNEAU A., DODE M., MERING J. et MATHIEU M. - Mem. Serv. Chim. Etat, (1944), 31, 332.
- 58 - MERING J. - Trans. Far. Soc., (1946), 42 B, 205.
- 59 - HENDRICKS S.B. et JEFFERSON M.E. - Amer. Miner., (1938), 23, 863.
- 60 - DERVICHIAN D.G. - C.R., (1944), 219, 679.
- 61 - BARBER W.A. - A study of the structures and properties of montmorillonite water systems - Thèse, Cornell University, (1952), page 34.
- 62 - BRADLEY W.F. GRIM R.J. et CLARK G.L. - Z. Krist., (1937), 97, 216.
- 63 - MARTIN M. - Rev. de l'I.F.P. XIII, 7 - 8, 1102.
- 64 - STERN O. Z. Electrochem., (1924), 30, 508.
- 65 - Bull. du Groupe français des argiles, (1953) Tome V.
- 66 - BARBER W.A. - A study of the structures and properties of montmorillonite water systems - Thèse, Cornell University, (1952) page 17 et 54.
- 67 - VAN OLPHEM H. - Chemical treatment of drilling fluids ; a colloid chemical and rheological study, thèse, Delf, (1951), page 45.
- 68 - GLAESER R. - Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse, Paris, (1953) page 11.
- 69 - JOHNSON A.L., HAUSER E.O., REED C.E. - J. Amer. Cer. Soc. 32, (1949), 210, 14.
- 70 - JOHNSON A.J. LAWRENCE W.G. - J. Amer. Cer. Soc. 25, (1942), 344, 46.
- 71 - MARSHALL C.E. HUMBERT R.P., SHAW B.T. et CALDWELL (O.G) Soil Sci., (1942), 54, 149.
- 72 - SHAW B.T. - J. Physic. Chem., (1942), 46, 1032.
- 73 - PHILIPPOFF W. - Viskosität der Kolloid, (1942), 17.
- 74 - HENDRICKS S.B., NELSON R.A. et ALEXANDER L.T. - J. Amer. Chem. Soc., (1940) 62, 1457.
- 75 - BLOCH J.M. - Sur quelques propriétés chimiques et physiques de la Montmorillonite, Nancy, thèse (1950), page 121.
- 76 - AUSTERWEIL G. - Bull. Soc. Chim. France, (1939), 6, 55.
- 77 - AUSTERWEIL G. - Bull. Soc. Chim. France, (1948), II, 948.
- 78 - ROTHMUND V. - Z. Elektrochem., (1926), 32, 567.
- 79 - MACABET L. - Les zéolithes et les phénomènes d'échange d'ions, thèse Montpellier (1940).
- 80 - WYART J. - Recherches sur les zéolithes, thèse, Paris (1933).
- 81 - AUSTERWEIL G. - C.R., (1941), 213, 505.

- 82 - ATTOE O.J. et TRUOG E. - Proc. Soil Sci. Soc. Amer., (1946), 11, 221.
- 83 - BROWN I.C. - Soil Sci., (1943), 86, 353.
- 84 - CHAPMAN H.D. et KELLEY W.P. - Soil Sci., (1930), 391.
- 85 - GEDROIZ K.K. - Soil Sci., (1923), 16, 473.
- 86 - LAVOLLAY J. - Chimie et Industrie, (1935), 33, 1064.
- 87 - LAVOLLAY J. - Act. Sc. Ind., (1936), n° 421.
- 88 - GIESEKING J.E. - Soil Sc., (1939), 47, 1.
- 89 - HENDRICKS S.B. - J. Phys. Chem., (1941), 45, 65.
- 90 - JORDAN J.M. - J. Phys. et colloïd chem. (1949), 53, 294.
- 91 - HAUSER - Brevet français 970 - 721 - 28.8.48.
- 92 - BRADLEY W.F. - J. Amer. Chem. soc., (1945), 67, 975.
- 93 - MAC EWAN D.M.C. - Trans. Far. Soc., (1948), 44, 349.
- 94 - GIESEKING J.E. - Adv. Agron., (1949), 1, 187, Fourth International congress of Soil Sc. AMSTERDAM, (1950), Vol. 4, 53.
- 95 - VIVALDI J. et HENDRICKS S.B. - Annal. Edupl. Physiol. veg., (1952), 11, 601.
- 96 - FRIPIAT J.J. - Bull. du groupe Fr. des Argiles, (1957) Tome 9, nouvelle série n°4.
- 97 - KELLEY W.P. - Amer. Miner., (1945), 30, 1.
- 98 - SCARSETH G.O. J. Amer. Soc. Agron., (1935), 27, 596.
- 99 - SIELING D.H. - Proc. Soil Sci. Soc. Amer., (1946), 11, 161.
- 100 - KELLY J.B. et MIDGLEY A.R. - Soil Sci., (1943), 55, 167.
- 101 - ALLISON L.E. - Soil Sci., (1943), 55, 333.
- 102 - BARBIER G., CHABANES J. et MIALLET P. - Amer. Agron., (1946), 1, 7.
- 103 - WEY - Etude de la rétention des anions phosphoriques par les argiles : Montmorillonite et Kaolinite, thèse, Strasbourg (1955).
- 104 - VAN OLPHEN H. - Rev. Trav. chim. des Pays-Bas. (1950), 69, Part. 11, 1.313.
- 105 - MUNERJEE J.N., CHATTERJEE B., RAY A. - J. Colloïd. Sci., (1942), 3, 437.
- 106 - HARVARD M.E. et COLEMAN N.T. - Soil Sci. (1954), 78, 181.
- 107 - LAUDELOUP H. et ELCHMAN J.T. - Publication du Centre de Chimie Biologique et colloïdale du sol.
- 108 - MARTIN I., GLAESER R., MERING J. - Communication aux Journées internationales d'étude des argiles. (1958), Belgique.
- 109 - GARRIGUES C. - Mémoire d'étude n° XV a/60. Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

- 110 - MOREL R. - Etude expérimentale des phénomènes d'échange sur les différents minéraux argileux. Thèse, Paris (1956).
- 111 - PARKER F.W. - J. Amer. Soc. Agron. (1929), 21, 1030.
- 112 - WEY R. - Etude de la rétention des anions phosphoriques sur les argiles : Montmorillonite et Kaolinite, Thèse Strasbourg, (1955), page 30.
- 113 - VAN OLPHEN H. - Clay Mineral. Bull. (1951), 169.
- 114 - GLESSER R. - Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables, Thèse, Paris, (1953), page 16.
- 115 - HISSINK D.J. - Trans. Faraday Soc. (1925), 20, 560.
- 116 - SCHOFIELD et SAMSON - Clay Min. Bull., (1953), 2, 9, 45.
- 117 - BUSWELL A.M. et DUDENOSTEL B.F. - J. Amer. Chem. Soc. (1941), 63, 2554.
- 118 - MAC AULIFFE C.D. HALL H.S., DEAN L.A. and HENDRICKS S.B. - Soil Sci. Soc. Am. Proc., (1947), 12, 119.
- 119 - DICKMAN S.R., and BRAY R.H. - Soil Sci., (1941), 52, 263.
- 120 - SAHORES J. Communication verbale - Travaux en cours de publication. Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.
- 121 - GRIM R.E. - Clay Miner., (1953), 27 et 129.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

SUR L'EVOLUTION DANS LA CLASSIFICATION ET LA NOMENCLATURE
DES MINERAUX ARGILEUX

Vu et approuvé

Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de MONTPELLIER

